



Conception, synthèse et caractérisation de matériaux fluorescents pour l'élaboration d'un capteur chimique d'explosifs

Academie de Montpellier, Simon Clavaguera

► To cite this version:

Academie de Montpellier, Simon Clavaguera. Conception, synthèse et caractérisation de matériaux fluorescents pour l'élaboration d'un capteur chimique d'explosifs. Chimie. Université de Montpellier II, 2007. Français. NNT: . tel-01344162

HAL Id: tel-01344162

<https://hal.science/tel-01344162>

Submitted on 11 Jul 2016

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

ACADEMIE DE MONTPELLIER

Ecole Nationale Supérieure
de Chimie de Montpellier

Commissariat à l'Energie
Atomique

Université Montpellier II
Sciences et Techniques du
Languedoc

THESE

Pour l'obtention du grade de
Docteur de l'Université de Montpellier II

Discipline : Chimie Organique, Minérale et Industrielle
Formation Doctorale : Chimie des biomolécules : synthèse, structure et réactivité
Ecole Doctorale : Sciences Chimiques

Présentée et soutenue publiquement par

Simon CLAVAGUERA

Ingénieur ENSCM

Le 23 octobre 2007

CONCEPTION, SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DE MATÉRIAUX FLUORESCENTS POUR L'ÉLABORATION D'UN CAPTEUR CHIMIQUE D'EXPLOSIFS

JURY

Claire-Marie PRADIER	Directeur de Recherche, Université Pierre et Marie Curie, Paris VI	Présidente
Marc GINGRAS	Professeur, Université de la Méditerranée, Marseille	Rapporteur
Christophe PIJOLAT	Professeur, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint Etienne	Rapporteur
Jean-Pierre LERE-PORTE	Professeur, Université Montpellier II	Directeur de thèse
Joël MOREAU	Professeur, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier	
Françoise SEREIN-SPIRAU	Professeur, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier	Co-directrice de thèse
Lionel HAIRAULT	Chef de laboratoire, CEA Le Ripault	Invité
Laurent OLMEDO	Chef de projet, CEA-DAM	Invité

A Sonia, ma bien aimée

A Laurence Navailles et Harald Bock qui ont été les premiers à m'avoir initié aux joies de la recherche. Je leur suis gré de m'avoir fait partager leur passion et de m'avoir donné envie d'exercer le métier de chercheur.

A mon ami Luc

Remerciements

Je remercie très sincèrement Madame Claire-Marie Pradier, Directeur de Recherche au LRS de l'Université Pierre et Marie Curie pour m'avoir fait l'honneur de présider le Jury de cette thèse. Que Messieurs Christophe Pijolat, Professeur à l'Ecole des Mines de St Etienne et Marc Gingras, Professeur à l'Université de la Méditerranée de Marseille trouvent ici l'expression de ma sincère reconnaissance pour avoir accepté d'être les rapporteurs de ce travail. Je tiens également à remercier Monsieur Laurent Olmédo, chef de projet au CEA, qui a bien voulu m'honorer de sa présence à ce jury.

Ce travail est le fruit d'une collaboration entre le CEA Le Ripault et le Laboratoire Architectures Moléculaires et Matériaux Nanostructurés (AM₂N) de l'Ecole de Chimie de Montpellier. Mes premiers remerciements vont au Professeur Joël Moreau, directeur de l'équipe AM₂N, pour la confiance qu'il m'a témoigné en me comptant au nombre de ses chercheurs. Je tiens à remercier également Monsieur Bruno Lebreton, chef du service MEO pour l'accueil remarquable que j'ai reçu au sein de son service.

Je remercie les Professeurs Jean-Pierre Lère-Porte et Françoise Serein-Spirau pour avoir encadré cette thèse durant ces trois années. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma sincère sympathie.

J'attache une importance toute particulière à remercier chaleureusement M. Lionel Hairault qui a su tirer le meilleur de moi pendant ces trois années. Lionel a su me transmettre son sens de l'organisation et du management en me prodiguant conseils et encouragements constants. Il m'a fait bénéficier de sa bonne humeur quotidienne et de son inaltérable foi dans les capteurs chimiques de gaz. Je tiens également à remercier chaleureusement Dr. Pierre Montméat pour le suivi quotidien de mon travail et pour son grand sens de l'accueil et de l'hébergement.

Je souhaite remercier fortement Dr. Olivier Dautel qui m'a octroyé une supervision continue ainsi qu'une constante stimulation par ses exigences de chercheur. Qu'Olivier trouve ici l'expression de ma très respectueuse gratitude.

Je remercie également les personnes avec qui j'ai pu collaborer au cours de ce travail : Mme Claire-Marie Pradier et M. Christophe Méthivier du Laboratoire de Réactivité de Surface de l'Université Pierre et Marie Curie - Paris VI pour les études PM-IRRAS, Dr. François Perrault du Laboratoire d'Imagerie et des Systèmes d'acquisition du CEA LETI, Dr. Guy Felix du Laboratoire des Matériaux Moléculaires et Biomoléculaires de l'Université de la Méditerranée de Marseille pour les études chromatographiques, Dr. Jérôme Saillard, M. Eric Lalière, M. Stéphane Quéré et M. Didier Demattéi du Laboratoire de Physico-Chimie du CEA Le Ripault et M. Michel Ramonda du service commun de microscopie à champ proche de l'Université Montpellier 2.

Je souhaite remercier très chaleureusement mes collègues des Laboratoires LSF du CEA et AM₂N pour les multiples concours et encouragements qu'ils ont su me prodiguer. Un grand merci à Dr. Eric Pasquinet pour avoir porté une attention vigilante à mon travail, à Dr. Carole Sourdiaucourt et Dr. Philippe Prené pour leur accueil au Laboratoire SF, à Dr. Michel Wong Chi Man pour la considération qu'il porte aux étudiants, à Mme Myriam Leclair pour son aide concernant mes multiples allers-retours entre Montpellier et Tours, ainsi qu'à tous les membres des trois équipes AM₂N, LSF et LPC avec lesquels j'ai travaillé.

Je souhaite également adresser mes remerciements à Mlle Pascale Guiffrey et M. Florian Veignal qui ont participé à l'avancement expérimental de ce travail.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude aux différents stagiaires qui ont participé à ce projet, pour leur implication, leur patience et leur bonne humeur. Mathieu Raynal (élève Ingénieur), Damien Bousquet (DUT), Sabrina Volland (DEA), Clément Véron (DUT) et Héroïse Delvaux. Je leur souhaite bonne chance pour la suite de leurs études et leur recherche d'emploi.

Un clin d'œil affectif à tous les intermittents de la recherche avec qui j'ai travaillé et partagé de très bons et mémorables moments : stagiaires, thésards, post-doc. Les Montpelliérains, Jean-Charles, Benoît, Gad et Guilhem pour m'avoir parrainé en début de thèse ; Sébastien, Julien, Jean-Nicolas, Xavier, Nicolas D et Nicolas R, et Johnny pour leur bonne humeur, les parties de babyfoot et pour tous les bons moments passés ensemble au bureau, à la paillasse ou autour d'un café ; Vivek, Phuong, Frédéric, Nadia, Julie, Benjamin, Mathias, Alexandra et Maria pour leur sympathie en regrettant de n'avoir pas pu passer plus de temps à les connaître. Les Tourangeaux, Florian, Frédéric TM, Guillaume, Christine, Aurélien, Adeline, Aurélie, Coralie, Johanne, Thomas, Antoine, David, Héroïse, Jérôme, Frédéric P, Alexandre, Déborah, Clément et Marianne pour leur amitié et leur accueil chaleureux à chacun de mes passages au CEA.

« Last but not least », une mention toute particulière pour tous les membres du club des jeunes de la SFC Languedoc-Roussillon pour l'organisation du GSO et du SAJEC : Aline, Marie-Agnès, Amer, Michelle, Chantal, Zohra, Jennifer, Suzanne, Cyril et Gaëlle. Nous nous rappellerons toujours de la fameuse soirée de Balaruc ...

A mes parents, grands-parents, frère et sœur et à tous les miens qui me manqueront l'année prochaine. Le mot de la fin pour mon épouse, Sonia, pour ton soutien de chaque instant, tes encouragements, ta bonne humeur et ton aide dans les moments difficiles rencontrés lors de la rédaction de cette thèse.

Table des matières

AVANT PROPOS : VERS LA DETECTION D'INFIMES TRACES D'EXPLOSIFS	- 3 -
CHAPITRE 1 ETAT DE L'ART ET PRESENTATION DE LA STRATEGIE SUIVIE	- 9 -
1 PROBLEMATIQUE	- 9 -
1.1 CONTEXTE GEOPOLITIQUE	- 9 -
1.2 CONCEPT D'UN CAPTEUR CHIMIQUE DE GAZ	- 11 -
2 ETAT DE L'ART DE LA DETECTION D'EXPLOSIFS	- 17 -
2.1 LES DIFFERENTES FAMILLES D'EXPLOSIFS	- 17 -
2.2 PRESSION DE VAPEUR	- 19 -
2.3 DONNEES DE SECURITE SUR LES NITROAROMATIQUES	- 21 -
2.4 PARTICULARITE DES NITROAROMATIQUES EXPLOITABLES POUR LEUR DETECTION	- 22 -
2.5 DETECTION D'EXPLOSIFS – TECHNIQUES COURAMMENT UTILISEES	- 23 -
2.6 DETECTION D'EXPLOSIFS – TECHNIQUES ANALYTIQUES.....	- 24 -
2.6.1 <i>Microextraction en phase solide couplée à la chromatographie gaz / spectromètre de masse</i>	<i>- 25 -</i>
2.6.2 <i>Spectrométrie à mobilité ionique.....</i>	<i>- 26 -</i>
2.6.3 <i>Détecteurs à capture d'électrons (ECD)².....</i>	<i>- 26 -</i>
2.6.4 <i>Chimiluminescence (CL).....</i>	<i>- 27 -</i>
2.6.5 <i>Technologie Luminol Chemilux.....</i>	<i>- 27 -</i>
2.6.6 <i>Conclusion.....</i>	<i>- 28 -</i>
2.7 DETECTION D'EXPLOSIFS – CAPTEURS ELECTROCHIMIQUES	- 29 -
2.7.1 <i>Capteurs ampérométriques à électrolyte supporté.....</i>	<i>- 29 -</i>
2.7.2 <i>Capteurs potentiométriques : voltamétrie cyclique</i>	<i>- 30 -</i>
2.7.3 <i>Détecteurs thermo-redox</i>	<i>- 30 -</i>
2.8 DETECTION D'EXPLOSIFS - CAPTEURS CONDUCTIMETRIQUES	- 31 -
2.8.1 <i>Capteurs conductimétriques : Oxydes métalliques (TiO₂, SnO₂, WO₃, etc.).....</i>	<i>- 31 -</i>
2.8.2 <i>Capteurs conductimétriques : matériaux organiques π-conjugués</i>	<i>- 33 -</i>
2.9 DETECTION D'EXPLOSIFS - TRANSDUCTEURS PIEZO-ELECTRIQUES	- 34 -
2.9.1 <i>Microbalance à quartz (MBQ).....</i>	<i>- 34 -</i>
2.9.2 <i>Ondes acoustiques de surface (SAW).....</i>	<i>- 37 -</i>
2.9.3 <i>Microleviers</i>	<i>- 40 -</i>
2.10 DETECTION D'EXPLOSIFS - BIOCAPTEURS : DETECTION IMMUNOCHIMIQUE.....	- 41 -
2.11 DETECTION D'EXPLOSIFS - CAPTEURS OPTIQUES.....	- 44 -
2.11.1 <i>Technologies utilisées pour les capteurs optiques.....</i>	<i>- 45 -</i>
2.11.2 <i>Principe des capteurs basés sur la spectroscopie d'absorption</i>	<i>- 47 -</i>
2.11.3 <i>Principe des capteurs basés sur la fluorescence</i>	<i>- 50 -</i>
2.11.4 <i>Matériaux utilisés pour les capteurs optiques.....</i>	<i>- 56 -</i>
3 BILAN DE L'ETAT DE L'ART : CAPTEUR D'EXPLOSIFS	- 66 -
4 PRESENTATION DE NOTRE DEMARCHE ET STRATEGIE GLOBALE.....	- 68 -

CHAPITRE 2 ETUDE DU SEGMENT CONJUGUE FLUOROPHORE.....	- 75 -
1 INTRODUCTION.....	- 75 -
2 LIAISONS ETHYNYLENES, VINYLENES ET THIENYLENES.....	- 78 -
2.1 SYNTHESE.....	- 79 -
2.1.1 Segment conjugué de type phénylèneéthynylène.....	- 80 -
2.1.2 Segment conjugué de type phénylènevinylène.....	- 81 -
2.1.3 Segment conjugué de type phénylèneéthiénylène.....	- 81 -
2.2 ETUDE DES PROPRIETES PHOTOPHYSIQUES ET DES PERFORMANCES DE DETECTION.....	- 82 -
2.2.1 Propriétés photophysiques en solution.....	- 82 -
2.2.2 Etude de l'inhibition de fluorescence lors de l'addition de DNT en solution.....	- 85 -
3 SUBSTITUANTS DES NOYAUX AROMATIQUES EXTERNES.....	- 93 -
3.1 SYNTHESE.....	- 93 -
3.1.1 Synthèse du composé diacétylénique.....	- 94 -
3.1.2 Synthèse des fragments halogénures d'aryles (X-Ar).....	- 95 -
3.1.3 Couplages.....	- 97 -
3.2 ETUDE DES PROPRIETES ET DES PERFORMANCES DE DETECTION.....	- 103 -
3.2.1 Etude de la stabilité thermique des fluorophores.....	- 103 -
3.2.2 Caractérisation des propriétés d'absorption UV-Visible.....	- 104 -
3.2.3 Caractérisation des propriétés d'émission de fluorescence.....	- 108 -
3.2.4 Suivi de l'inhibition de fluorescence par le DNT.....	- 112 -
4 ETUDE DE L'INTERACTION FLUOROPHORE NITROAROMATIQUE.....	- 116 -
4.1 ETUDE D'UNE INTERACTION ENTRE LES FLUOROPHORES ET UN NITRO-AROMATIQUE A L'ETAT FONDAMENTAL.....	- 116 -
4.1.1 Etude d'un co-cristal, trinitrobenzène-Phénylène.....	- 116 -
4.2 ETUDE D'UNE INTERACTION A L'ETAT EXCITE – TRANSFERT D'ELECTRON PHOTOINDUIT.....	- 122 -
4.2.1 Rappels bibliographiques.....	- 122 -
4.2.2 Résultats expérimentaux.....	- 124 -
4.3 ETUDE CHROMATOGRAPHIQUE.....	- 132 -
5 CONCLUSION.....	- 136 -
 CHAPITRE 3 ETUDE DES MATERIAUX POLYMERES.....	 - 143 -
1 INTRODUCTION.....	- 143 -
2 INFLUENCE DE L'UNITE CHIRALE.....	- 145 -
2.1 SYNTHESE.....	- 146 -
2.1.1 Synthèse du polymère « imine » « diastéréoisomériquement pur ».....	- 148 -
2.1.2 Synthèse du polymère « imine » « linéaire ».....	- 149 -
2.1.3 Synthèse du polymère « imine » « racémique ».....	- 150 -
2.2 CARACTERISATION PHYSICOCHIMIQUE DES POLYMERES IMINES.....	- 151 -
2.2.1 Etude par chromatographie d'exclusion stérique (GPC).....	- 151 -
2.2.2 Etude de la stabilité thermique des polymères.....	- 152 -
2.3 ETUDE DES POLYMERES IMINE EN SOLUTION.....	- 154 -
2.3.1 Etude par Spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire.....	- 154 -
2.3.2 Caractérisation des propriétés d'absorption UV-Vis.....	- 155 -

2.3.3	Caractérisation des propriétés d'émission de fluorescence	- 156 -
2.3.4	Suivi de l'inhibition de fluorescence par les nitroaromatiques.....	- 157 -
2.3.5	Bilan	- 159 -
2.4	ETUDE DES POLYMERES IMINE EN COUCHE MINCE	- 159 -
2.4.1	Caractérisation des propriétés d'absorption UV-Vis	- 160 -
2.4.2	Caractérisation des dépôts en couche mince par AFM	- 161 -
2.4.3	Caractérisation des propriétés d'émission de fluorescence	- 161 -
2.4.4	Suivi de l'inhibition de fluorescence par les nitroaromatiques en atmosphère statique.....	- 162 -
2.4.5	Etude par PM-IRRAS	- 165 -
2.4.6	Bilan	- 168 -
3	COMPARAISON EN PARALLELE DE L'INHIBITION DE FLUORESCENCE ET DE L'ADSORPTION PAR MICROBALANCE A QUARTZ	- 169 -
4	DIVERSIFICATION DANS LA CHIRALITE – « ACÉTAL »	- 173 -
4.1	SYNTHESE	- 174 -
4.1.1	Synthèse du polymère « acétal » « racémique »	- 174 -
4.1.2	Synthèse du polymère « acétal » « diastéréoisomériquement pur »	- 175 -
4.2	CARACTERISATION PHYSICOCHIMIQUE DES POLYMERES ACETALS.....	- 178 -
4.2.1	Chromatographie d'exclusion stérique	- 178 -
4.2.2	Etude par calorimétrie différentielle à balayage des polymères	- 179 -
4.3	ETUDE DES POLYMERES ACETALS EN SOLUTION	- 179 -
4.3.1	Caractérisation des propriétés d'absorption UV-Vis	- 180 -
4.3.2	Caractérisation des propriétés d'émission de fluorescence	- 181 -
4.3.3	Suivi de l'inhibition de fluorescence par les nitroaromatiques.....	- 182 -
4.3.4	Bilan	- 183 -
4.4	ETUDE DES POLYMERES ACETALS EN COUCHE MINCE	- 183 -
4.4.1	Caractérisation des propriétés d'absorption UV-Vis	- 184 -
4.4.2	Caractérisation des propriétés d'émission de fluorescence	- 184 -
4.4.3	Bilan	- 185 -
5	CONCLUSION.....	- 186 -
CHAPITRE 4	PROTOTYPE MINIATURISE ET INTEGRE	- 191 -
1	INTRODUCTION.....	- 191 -
2	DISPOSITIF INTEGRE POUR LE SUIVI DE LA VARIATION D'INTENSITE DE FLUORESCENCE	- 192 -
2.1	BANC DE GENERATION ET DE DILUTION DES GAZ.....	- 192 -
2.2	DESCRIPTIF TECHNIQUE DU PROTOTYPE INTEGRE.....	- 196 -
2.2.1	LED utilisées pour l'excitation.....	- 198 -
2.2.2	Filtre en excitation	- 199 -
2.2.3	Filtre en émission.....	- 199 -
2.2.4	Principe du photomultiplicateur (PM).....	- 200 -
2.2.5	Cellule et lame de verre – guide d'onde.....	- 201 -
2.3	CARACTERISTIQUES D'EMISSION DE FLUORESCENCE DES MATERIAUX	- 202 -
2.3.1	Gain du photomultiplicateur	- 202 -
2.3.2	Mesure de l'intensité de fluorescence d'un matériau sensible	- 203 -
2.3.3	Inhibition de fluorescence d'un film sensible lors d'une exposition au DNT	- 207 -

2.3.4	<i>Etude de l'influence de l'épaisseur du dépôt sur la sensibilité du film aux vapeurs de DNT</i>	- 208 -
2.3.5	<i>Comparaison lame verre et lame quartz</i>	- 211 -
2.3.6	<i>Bilan des réglages du prototype</i>	- 213 -
2.4	ETUDE DES PERFORMANCES DE NOS MATERIAUX EN TANT QUE CAPTEURS POUR LA DETECTION DES NITROAROMATIQUES	- 213 -
2.4.1	<i>Etude de la reproductibilité</i>	- 213 -
2.4.2	<i>Etude des différents matériaux sensibles synthétisés</i>	- 215 -
2.5	SEUIL DE DETECTION	- 218 -
2.6	REPONSE AUX INTERFERENTS ET INFLUENCE DE L'HUMIDITE	- 219 -
2.6.1	<i>Interférents de type solvants organiques</i>	- 220 -
2.6.2	<i>Humidité</i>	- 223 -
2.7	VIEILLISSEMENT DES MATERIAUX SENSIBLES	- 226 -
2.8	TRAITEMENT DU SIGNAL	- 228 -
3	CONCLUSION	- 228 -

CHAPITRE 5 CONCLUSION GENERALE PERSPECTIVES..... - 233 -

ANNEXES

Annexe A : Synthèse organique : partie expérimentale	243
Annexe B : Inhibition de fluorescence en solution	283
Annexe C : Résolution structurale	289
Annexe D : Méthodes de dépôt et caractérisations	293
Annexe E : Contrôle des concentrations gazeuses générées	299

Sigles, Acronymes et Termes Mathématiques

Abrév.	Abréviations et explications	IR	Infrarouge
$\bar{\nu}$	Nombre d'onde, <i>exprimé en cm^{-1}</i>	J(Hz)	Constante de couplage, <i>exprimée en Hz</i>
λ	Longueur d'onde, <i>exprimée en nm</i>	Ksv	Constante de Stern-Volmer
$\delta(\text{ppm})$	Déplacement chimique en RMN, <i>exprimé en ppm</i>	LED	Light-Emitting diode : Diode électroluminescente
Δ Stokes	Déplacement de Stokes, <i>exprimé en cm^{-1}</i>	LUMO	Orbitale moléculaire la plus basse vacante
$\lambda_{\text{abs}}^{\text{max}}$	Longueur d'onde d'absorption maximale	MS	Spectrométrie de masse
$\lambda_{\text{em}}^{\text{max}}$	Longueur d'onde d'émission maximale	PM	Photomultiplicateur
λ_{ex}	Longueur d'onde d'excitation	PM-	Spectroscopie InfraRouge de Réflexion Absorption
Φ_F	Rendement de fluorescence	IRRAS	par Modulation de Polarisation
^{13}C RMN	Résonance Magnétique Nucléaire du carbone 13	ppb	Partie par milliard : 10^{-9}
^1H RMN	Résonance Magnétique Nucléaire du proton	ppm	Partie par million : 10^{-6}
ATD	Calorimétrie différentielle <i>ou</i> Analyse thermique différentielle	ppt	Partie par mille milliard : 10^{-12}
ATG	Analyse Thermique Gravimétrique	Pvap	Pression de Vapeur Saturante
ATR	Attenuated Total Reflectance	RDM	Régulateur de débit massique
CCM	Chromatographie sur Couche Mince	Rdt	Rendement, <i>exprimé en %</i>
ECD	Détecteur à Capture d'Electron	RMN	Résonance Magnétique Nucléaire
ECD	Détecteurs à Capture d'Electrons	RX	Rayons X
F(λ)	Spectre d'émission de fluorescence	SM	Spectrométrie de masse
FAB	Méthode d'introduction en Spectrométrie de Masse par bombardement d'atomes rapides	SPME	Micro Extraction en Phase Solide
FRET	Transfert d'Energie par Résonance de type Förster	T_{amb}	Température ambiante (10°C à $Tours$, 30°C à <i>Montpellier</i>)
FT	Transformée de Fourier	T_{eb}	Température d'ébullition
FTIR	Infra-Rouge à transformée de Fourier	T_{fus}	Température de fusion
GC	Chromatographie gazeuse	T_G	Température de transition vitreuse
GPC	Chromatographie par exclusion stérique	u.a.	Unité arbitraire
HOMO	Orbitale moléculaire la plus haute occupée	UV	Ultraviolet
HPLC	Chromatographie liquide haute pression		
HR	Humidité Relative		
IMS	Spectroscopie à Mobilité Ionique		

Abréviations des noms des substances chimiques

Abrév.	Abréviations et explications	KOH	potasse, hydroxyde de potassium
Ac	acétyle	LiAlH ₄	hydruure d'aluminium et de lithium
AcOEt	acétate d'éthyle	Me	méthyle
AcOH	acide acétique	MeOH	methanol
Br ₂	brome	Na	sodium
CDCl ₃	chloroforme deutéré	NaBH ₄	borohydrure de sodium
CH ₂ Cl ₂	dichlorométhane	Na ₂ CO ₃	carbonate de sodium
CH ₃ CN	acétonitrile	Na ₂ SO ₄	sulfate de sodium
CHCl ₃	chloroforme	NaH	hydruure de sodium
CuI	iodure de cuivre	NaHCO ₃	hydrogénocarbonate de sodium
DIPA	di- <i>iso</i> -propylamine	NaOH	soude, hydroxyde de sodium
DMF	N,N-diméthylformamide, <i>solvant dipolaire</i> $T_{\text{eb}}=153^\circ\text{C}$	Pd(PPh ₃) ₄	<i>tetrakis</i> -triphenylphosphine
DMSO	diméthylsulfoxyde, <i>solvant dipolaire</i> $T_{\text{fus}}=18^\circ\text{C}$, $T_{\text{eb}}=153^\circ\text{C}$	Pd ₂ (dba) ₃	<i>tris</i> -(dibenzylidèneacétone)dipalladium
DMSO <i>d6</i>	diméthylsulfoxyde deutéré	Ph	phényle
DNT	2,4-dinitrotoluène	PPh ₃	triphenylphosphine
Et	éthyle	tBuOK	<i>tertio</i> -butylate de potassium
Et ₂ O	éther diéthylique	TEA	triethylamine
EtOH	éthanol	THF	tetrahydrofurane, <i>solvant</i> $T_{\text{eb}}=67^\circ\text{C}$
I ₂	iode	TM	tamis moléculaire (taille exprimée en Angstrom)
<i>i</i> Pr	<i>iso</i> -propyle	TNB	1,3,5-trinitrobenzène
<i>i</i> PrOH	<i>iso</i> -propanol	TNT	2,4,6-trinitrotoluène
K ₂ CO ₃	carbonate de potassium		

Sigles des Organisations, des Partenaires et des Centres de Recherches

Sigle	Organisation – Centre de Recherche - Partenaire
CEA	Commissariat à l'Energie Atomique
CNRS	Centre National de la Recherche Scientifique
DAM	Direction des Applications Militaires, CEA
DXPL	Département des Explosifs, CEA Le Ripault
ENSCM	Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier
ICG	Institut Charles Gerhardt, Montpellier
LETI	Laboratoire d'Electronique de Technologie de l'Information, CEA
LSF	Laboratoire Synthèse et Formulation, CEA Le Ripault
SMEO	Service des Matériaux Energétiques Organiques, CEA Le Ripault
UM2	Université Montpellier 2

« Ce domaine de recherche montre, plus que jamais, l'effacement des frontières entre la recherche fondamentale et la recherche appliquée, entre les universités et les industries, entre le statut de chercheur et celui d'intervenant direct dans les affaires du monde, entre la formulation des énoncés proprement scientifiques et la vision prospective de leurs répercussions économiques et sociales : le mélange des genres est à la mesure d'une institution scientifique de plus en plus étroitement associée aux intérêts économiques et militaires. »

Jean-Jacques Salomon, *Les Scientifiques entre pouvoir et savoir*, Albin Michel, 2006, p 372.

AVANT PROPOS : VERS LA DETECTION D'INFIMES TRACES D'EXPLOSIFS

Ce que l'on nomme en anglais *sensor* désigne un dispositif qui transforme une **grandeur physique observée** en une grandeur utilisable, qui est le plus souvent de nature électrique. Le terme français *capteur* recouvre exactement le même champ sémantique. Nous utiliserons tout au long de cette thèse ce terme de *capteur* et non l'anglicisme *senseur* que l'on rencontre parfois de façon abusive.

Par ailleurs, un *détecteur* est un moyen technique qui change d'état en présence de l'élément ou de la situation pour lequel il a été **spécifiquement conçu**. Ainsi, nos *détecteurs* de nitroaromatiques font partie de la famille des *capteurs* fluorimétriques.

La Nature, depuis l'apparition des premières cellules procaryotes, a eu besoin de développer des outils de transmission d'information, entre, par exemple, une cellule et son environnement. C'est ainsi que les premiers « bio-capteurs » sont nés. En effet, nous vérifions tous chaque jour que les cellules nerveuses olfactives permettent de rendre compte de la présence d'odeurs, tout comme les cellules de la langue permettent de goûter des espèces dissoutes. L'odeur de l'éthylmercaptop, qui est utilisé pour signaler le danger du gaz de ville, peut être détecté par l'homme à des concentrations inférieures à une partie par milliard volumique^a (ppb^v) et ce jusqu'à 0,2 ppb^v.^b Par ailleurs, les insectes et plus particulièrement certains papillons de nuit communiquent par des phéromones. Il apparaît clairement à partir d'études comportementales que ces insectes développent des réponses complexes à des *stimuli* olfactifs. Les papillons de nuit utilisent des phéromones en tant que moyen de communication sexuelle. Une quantité aussi infime que 10⁻¹⁸ g de phéromone est suffisante pour donner lieu à une réponse physiologique chez ce papillon.^c

Au cours des 20 dernières années, la recherche et développement dans le domaine des capteurs s'est accentuée de façon exponentielle en termes d'investissement financier, de nombre de publications, de brevets ainsi qu'en nombre de chercheurs travaillant sur le sujet. Cette avancée scientifique a eu lieu, en partie, grâce au fort développement de l'industrie des

^a *part per billion*

^b Whisman, M.L. Goetzinger, J.W. Cotton, F.O. Brinkman, D.W. *Environmental Science & Technology* **1978**, 12, 1285-1288

^c Pearce, T.; Chong, K.; Verschure, P.; Bermudez i Badia, S.; Carlsson, M.; Chanie, E.; Hansson, B. In *NATO ASI Workshop, Electronic Noses & Sensors for the Detection of Explosives*; Gardner, J. W.; Yinon, J. Eds.; Kluwer Academic Publishers: Netherlands, 2004, Chapter 13, 186

semi-conducteurs et de leurs applications, notamment en microélectronique. De plus, cet effort collectif est à rapporter à l'énorme potentiel commercial que représentent certains capteurs, tels que les détecteurs d'hydrocarbure et d'oxyde d'azote pour l'industrie automobile ou les capteurs nécessaires à certains essais cliniques. La législation a également ouvert de larges marchés potentiels en ce qui concerne la surveillance environnementale, comme le suivi des rejets toxiques par les cheminées d'usines, le contrôle des effluents liquides, ou même la vérification des concentrations moyennes d'exposition à certains polluants au poste de travail.

Par ailleurs, le développement de capteurs chimiques d'explosifs devient de plus en plus crucial dans nos sociétés. L'utilisation croissante d'explosifs par des terroristes^a ou la multiplication des mines dans les zones de conflits induisent une forte demande dans le développement de systèmes très sensibles, spécifiques et à réponse rapide. L'enjeu est donc de pouvoir détecter de façon fiable la présence de substances pyrotechniques aussi bien dans des bagages ou des véhicules que dans le sol (mines). Le moyen le plus utilisé à l'heure actuelle est l'odorat du chien, mais ce mode de détection est relativement complexe à mettre en œuvre et nécessite un long apprentissage qui le rend coûteux.^b En outre, il ne peut être opérationnel plus de deux heures par jour.

Au delà des techniques analytiques, difficilement miniaturisables, très largement étudiées telles que la spectrométrie à mobilité ionique ou l'imagerie par rayons X, de nouveaux capteurs chimiques de gaz, sensibles, portables, rapides et faciles d'utilisation ont été récemment développés.

Le Commissariat à l'Energie Atomique (CEA) a une forte expérience dans le domaine des matériaux explosifs. En parallèle de cette activité de recherche sur les matériaux, le CEA a mis au point des capteurs chimiques permettant de détecter des quantités faibles d'explosifs. Cette double connaissance des explosifs et de leurs moyens de détection positionne le CEA comme un acteur de premier plan sur cette thématique.

Le TNT est l'explosif le plus utilisé à des fins militaires et par conséquent sa famille, les nitroaromatiques, représente une très grande part des explosifs massivement utilisés aujourd'hui. Nous nous consacrerons à la détection de cette famille de molécules. Les nitroaromatiques ont la particularité d'être des accepteurs d'électrons^c : ceci est dû à la substitution du noyau aromatique par les groupements électroattracteurs nitro. Pour les applications de détection, nous exploiterons cette propriété d'accepteur d'électrons en

^a Attentats du 11 mars 2004 à Madrid, du 7 juillet 2005 à Londres ainsi que les attentats à répétition au Moyen Orient (Israël et Irak principalement).

^b Un chien pour la détection d'explosif coûte approximativement de 5 à 10k\$ auxquels il convient d'ajouter les frais de l'entraînement initial qui coûtent de 6 à 12k\$. Cette formation implique deux personnes et dure environ trois mois. Une fois que le chien est opérationnel, des sessions de remise à niveau sont nécessaires au moins chaque mois. La nourriture et les soins vétérinaires coûtent approximativement 1.6k\$ par an.

^c Faible niveau LUMO

concevant des matériaux fluorescents dont l'inhibition de fluorescence pourrait être gouvernée par un mécanisme du type transfert d'électrons photoinduit. L'inhibition de fluorescence de couches minces sous exposition à des nitroaromatiques dépend de plusieurs facteurs incluant la force d'interaction entre l'analyte et le fluorophore, la pression de vapeur saturante de l'analyte et des vitesses de diffusion de l'analyte dans le film sensible. Les propriétés électroniques ainsi que la porosité du film sont des paramètres cruciaux pour la sensibilité vis-à-vis des nitroaromatiques.

Comme nous le verrons dans la Figure 31 de la page - 62 -, certains groupes de recherche^a ont adopté une stratégie consistant à utiliser des composés organiques à structure rigide permettant une bonne diffusion des analytes au sein du matériau. Dans le cadre de cette thèse, nous avons suivi une démarche originale qui consiste à utiliser des matériaux organiques s'organisant autour d'une structure secondaire qui conduit à une diminution des interactions par empilement π entre les fluorophores. Ceci se traduit par une augmentation du rendement de fluorescence ainsi que par une importante porosité au sein du matériau. Nous avons donc imaginé de nouvelles structures organiques, nous les avons synthétisées puis étudiées en terme de sensibilité vis à vis des nitroaromatiques. Bien entendu, une grande part du travail effectué a été centrée sur la compréhension des phénomènes d'interactions entre l'analyte et les matériaux sensibles.

Dans le chapitre 1, nous dresserons un état de l'art des capteurs chimiques de gaz. Nous verrons quelle est l'étendue de la littérature sur l'identification de traces d'explosifs. Nous étudierons ensuite les capteurs électrochimiques et physiques, les biocapteurs et les capteurs optiques sur lesquels nous nous attarderons. Enfin, nous apporterons quelques éléments sur le marché des capteurs.

Le chapitre 2 sera consacré à l'étude ainsi qu'à l'optimisation du segment conjugué qui confère les propriétés de fluorescence. Nous étudierons tout d'abord différentes liaisons entre les noyaux aromatiques : éthyne, vinyle et thiényne. Puis, différents fluorophores comportant différents substituants périphériques permettant de moduler la « richesse » électronique du segment conjugué, seront synthétisés et testés.

Nous étudierons, dans le chapitre 3, des polymères sensibles dont la structure supramoléculaire est influencée par la présence d'une unité chirale « structurante » dans l'enchaînement polymère. Nous comparerons un polymère contenant l'unité chirale diastéréoisomériquement pure, à un analogue dans lequel un lien éthane flexible remplace l'unité chirale ainsi qu'au segment conjugué isolé fonctionnalisé à ses deux extrémités. Enfin, le polymère diastéréoisomériquement pur sera comparé au polymère racémique pour étudier l'influence de la diastéréoisométrie de l'unité chirale sur la sensibilité aux nitroaromatiques.

^a Groupes de Timothy M. Swager (MIT) et de William C. Trogler (UCSD)

Le chapitre 4 sera quand à lui consacré à la conception, à l'étude et au fonctionnement d'un prototype miniaturisé qui constitue l'aboutissement de ce travail de thèse. Nous étudierons la sensibilité, la sélectivité et la répétabilité des mesures réalisées avec les matériaux synthétisés.

Toutes les parties expérimentales ainsi que des compléments d'information se trouvent en annexe.

« Les mines classiques contenaient assez de métal pour être facilement repérées par les détecteurs de métaux. Les mines nouvelles contiennent peu de métal, et sont difficilement repérables. On les a sans doute développées dans ce but précis. Ce qui était un avantage pendant les opérations militaires devient un désastre pour l'environnement lorsque la paix est revenue. Quelle ironie : les scientifiques doivent maintenant résoudre un problème qu'ils ont eux-mêmes créé. »

Sir Michael Atiyah, Allocution du président sortant de la Royal Society, 30 novembre 1999, Royal Society News, n°8, 30 novembre 1995, reproduite in G. Toulouse, *Regards sur l'éthique des sciences*, op. cit., p.189 et 193.

CHAPITRE 1

ETAT DE L'ART ET PRESENTATION DE LA STRATEGIE SUIVIE

1 Problématique

La détection et l'évaluation quantitative de gaz et / ou de polluants atmosphériques sont un des problèmes majeurs et actuels de nos sociétés industrialisées. La nécessité d'avoir des outils de détection provient d'interrogations en termes de santé humaine sur les corrélations possibles entre les pathologies avérées et le niveau de pollution de certaines zones, notamment industrielles. Cette nécessité est également motivée pour des raisons de sécurité civile liée à la possibilité de détection d'agents toxiques, pathogènes, d'éléments initiateurs d'un engin terroriste tels que les explosifs, ou plus simplement de traceurs d'activités terroristes.

1.1 Contexte géopolitique

- **Menace Terroriste**

La perspective du terrorisme de grande ampleur a longtemps laissé sceptiques les spécialistes des questions de violences politiques. Ils soulignaient souvent que les terroristes n'avaient pas besoin d'armes sophistiquées pour satisfaire leurs objectifs. Le fait de provoquer la mort d'un grand nombre de victimes était en effet jugé nuisible à l'image de leur cause dans les media et dans le public, ce qui excluait une action de grande ampleur. Les attentats de Matsumoto, au Japon, en 1994, puis dans le métro de Tokyo en mars 1995, ont levé le tabou du terrorisme chimique. Les attentats du 11 septembre 2001 survenus aux Etats-Unis ont fait du terrorisme la plus grande source de préoccupation pour les gouvernements et les organisations de sécurité dans le monde. Ces attaques ont surpris plus d'un observateur par l'ampleur de la catastrophe et de la crise provoquée, mais également par la capacité que pouvaient avoir certaines organisations terroristes à mener des attaques d'une grande

violence. Les derniers attentats de Madrid et de Londres en témoignent une fois de plus. Ces événements récents ont été l'occasion d'une prise de conscience, non pas seulement de l'imminence d'un danger, mais aussi de sa complexité en raison du caractère diffus de la menace. On estime que les attentats à la bombe constituent près de 80% des actes de terrorisme.¹ Leur fréquence est attribuée au fait que les engins explosifs sont relativement faciles à fabriquer, peu coûteux et efficaces. De plus, l'attentat à la bombe ne nécessite pas un nombre élevé d'individus pour être pensé et mis en œuvre. Par ailleurs, ces attentats sont effectués pour leur létalité et pour l'étendue des sinistres qu'ils peuvent générer.

La problématique de la lutte contre les menaces terroristes a pris en France, comme dans tous les autres pays occidentaux, une ampleur considérable depuis le 11 septembre 2001. Cette question dont l'impact sociétal est très fort, a conduit les pouvoirs publics à mettre en œuvre un plan global de lutte contre les menaces terroristes intégrant un important volet de recherche et développement à l'élaboration duquel le CEA a activement contribué. Le programme de recherche et développement vise à concevoir et à développer les moyens de détection de la menace, de diagnostic et de lutte adaptés. L'ensemble des menaces terroristes doit être couvert. La thématique de la détection des explosifs revêt un caractère particulièrement important puisque ces derniers sont utilisés par les groupes terroristes pour satisfaire deux objectifs. Le premier consiste à utiliser le pouvoir brisant de l'explosif afin de causer de nombreux dégâts aux biens et aux personnes à proximité, le second permet de disperser un agent toxique ou pathogène dans un environnement plus large afin de créer le plus grand nombre de victimes possible. Cette conjoncture a conduit le CEA à développer plusieurs voies innovantes de capteurs chimiques où la recherche combinée de la sensibilité et de la sélectivité a été privilégiée. Ainsi l'utilisation conjointe des techniques de la microélectronique et de la chimie organique a constitué une avancée significative avec la réalisation de prototypes pour lesquels la maîtrise des nanotechnologies au CEA a joué un rôle majeur.

■ **Détection de mines**

La présence de nombreuses mines et munitions intactes à travers le monde représente une menace significative pour les populations locales. Selon le Comité International de la Croix Rouge, 120 millions de mines non explosées sont éparpillées dans 70 pays et pour la plupart d'entre elles dans des zones non signalées. Près de 24 000 civils sont tués ou mutilés par ces dernières chaque année. Cela représente environ une victime toutes les 20 minutes. L'Organisation des Nations Unies (ONU) estime que 80 000 mines ont été récupérées et détruites en 1995 ; pendant la même période 2,5 millions de plus ont été dispersées dans les zones de conflits. Le prix d'une mine se situe entre 3 et 15 \$ tandis que le coût unitaire d'une opération de déminage s'élève à près de 1000 \$. L'ONU estime que le coût de ces opérations de déminage s'élève à 33 milliards de dollars et que cela prendra 1100 ans pour nettoyer toutes les zones minées du monde avec les technologies actuelles.²

■ Bilan

Que ce soit pour prévenir la menace terroriste, déminer les anciennes zones de conflits ou contrôler voire quantifier la présence de composés toxiques dans un lieu particulier, il devient crucial de développer des outils de détection. C'est en cela que les capteurs chimiques de gaz apporteront une solution.

1.2 Concept d'un capteur chimique de gaz

Le développement de capteurs chimiques et biologiques est un domaine de recherche extrêmement dynamique. La Figure 1 indique le nombre de publications (articles, journaux, ouvrages) ainsi que le nombre de brevets déposés par année depuis 1980 sur le thème des capteurs.^b Il apparaît une croissance importante et continue depuis les années 1980 avec une nette supériorité des dépôts de brevets par rapport aux publications : ceci traduit l'importance industrielle et les retombées économiques potentielles que rapporte ce thème de recherche. Le nombre de documents publiés dans le « *Journal of the American Chemical Society* » (Figure 1 b) contenant le mot clé « *sensor* » rapporté au nombre total de publications dans ce journal, indique une augmentation continue et significative des publications sur les capteurs et ceci indépendamment^a de la croissance de la littérature scientifique.

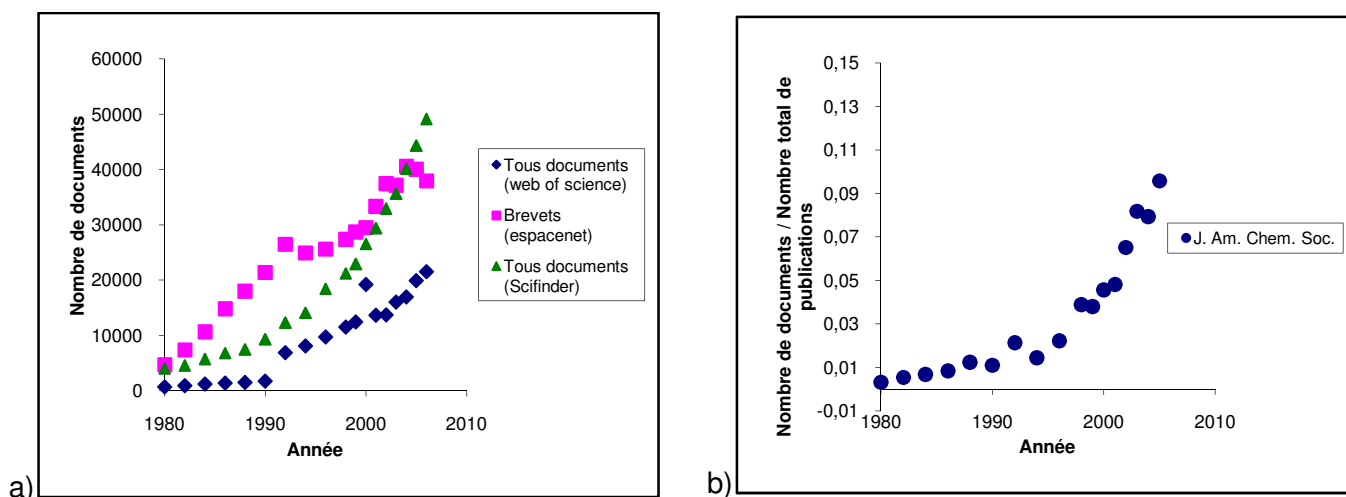


Figure 1 : a) Nombre de références bibliographiques qui répondent au mot clé « *sensor* »^b sur Web of Science, Espacenet et Scifinder de 1980 à 2007 ; b) Nombre de publications du J. Am. Chem. Soc. qui répondent au mot clé « *sensor* » rapporté au nombre total de publications de ce journal par année de 1980 à 2007.

Des équipes pluridisciplinaires ayant une expertise en chimie analytique, chimie de synthèse, spectroscopies et optique, électronique, traitement du signal et instrumentation sont nécessaires afin de satisfaire aux spécifications et exigences des utilisateurs finaux du dispositif développé.

^a Nous corrigeons l'effet de la croissance du nombre de publication du J. Am. Chem. Soc. en effectuant ce rapport

^b L'occurrence du mot clé *sensor* a été cherchée année par année sur « Web of Science » et sur « Scifinder » pour tous les documents (journaux, articles, ouvrages, ...). Ce mot clé a également été cherché année par année sur « Espacenet » dans le titre ou le résumé des brevets mondiaux (WO) référencés dans la base de données.

■ Capteurs chimiques

La définition proposée par Janata et Bezegh résume de façon succincte ce qu'est un capteur chimique en s'appuyant à la fois sur le rôle et sur les éléments fondamentaux de ces dispositifs : « Un capteur chimique est un dispositif qui fournit à l'utilisateur une information concernant son environnement ; il consiste en un transducteur physique et une couche mince chimiquement sélective ».³ De plus, la plupart des utilisateurs attendent d'un capteur qu'il soit portable et qu'il permette de suivre en temps réel des variations dynamiques d'un analyte cible.

En règle générale, un capteur est un dispositif composite capable d'obtenir une réponse qui quantifie la présence d'un analyte. Certains définissent un capteur comme un système chimique qui affiche une réponse observable. D'autres le décrivent en tenant compte de la réversibilité du système. Les systèmes irréversibles donnent une réponse intégrée dans le temps et peuvent être référencés sous le nom « dosimètre ». Afin d'obtenir un suivi en temps réel de la concentration en analyte, une réponse réversible est nécessaire. Le principe d'un capteur chimique repose sur un matériau sensible présentant une propriété physique exploitable qui va permettre la détection d'un analyte. Ce matériau peut être de différentes natures (organique, inorganique, oxyde métallique, ...) et présenter une ou plusieurs propriétés physiques exploitables (conductivité, fluorescence, ...). Pour que ce matériau soit utilisable, il convient de le déposer en couche mince sur un substrat adapté aux mesures à effectuer.

Le principe des capteurs chimiques de gaz est présenté sur la Figure 2.^{4,5,6}

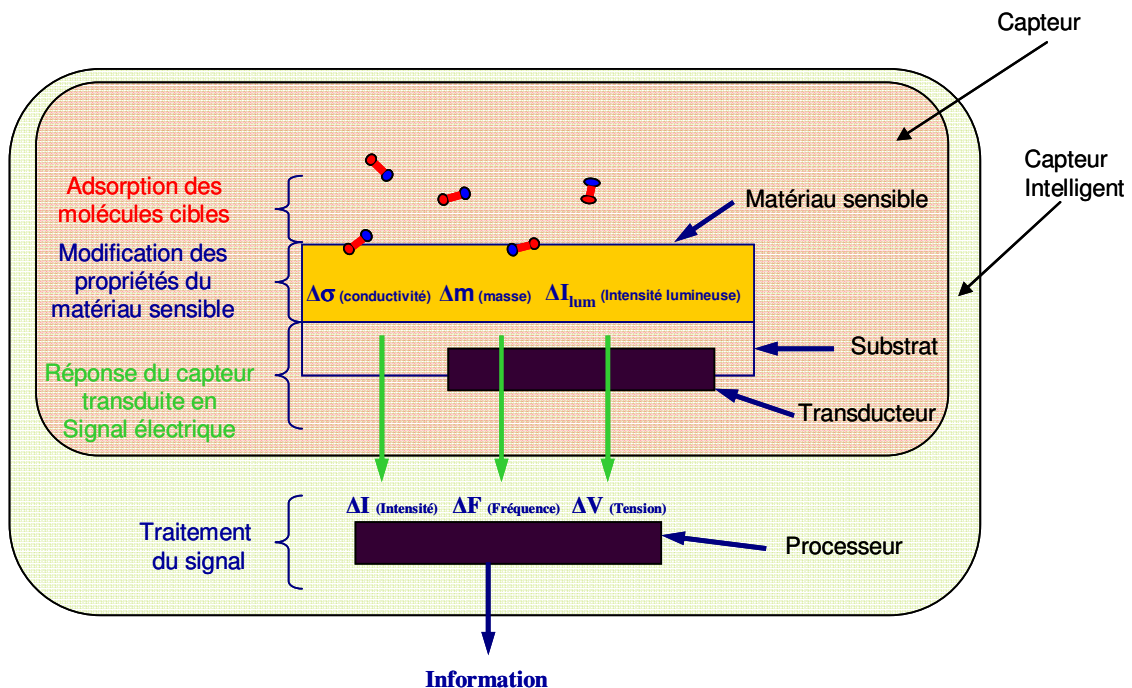


Figure 2 : Principe général d'un capteur chimique de gaz

La détection d'espèces gazeuses implique nécessairement une interaction hétérogène de type solide-gaz. Dans un premier temps, il y a une simple fixation d'une molécule de gaz sur le solide, il s'agit d'une adsorption. Cette molécule pourra conserver un caractère neutre vis-à-vis de son support ou réagir avec lui.

Dans la première hypothèse, le phénomène s'identifiera à un phénomène d'adsorption, lequel constituera la réaction globale. Ce phénomène présente un caractère réversible. On parle alors d'adsorption-désorption (Figure 3-a).

Dans la seconde hypothèse, le phénomène d'adsorption constituera la première étape d'un processus plus complexe. Ce phénomène présente alors un caractère non réversible (Figure 3-c), lui-même à l'origine d'un nouveau composé, GS par exemple.

La nature du phénomène observé va dépendre des conditions thermodynamiques et de l'affinité des éléments en présence.

En ce qui concerne le phénomène d'adsorption, il est encore possible de distinguer entre physisorption et chimisorption. Le phénomène de chimisorption se caractérise par un simple transfert d'électrons entre le gaz à l'état physisorbé et le solide, transfert à l'origine d'une véritable liaison chimique réversible entre les deux constituants (Figure 3-b). L'apparition du phénomène de chimisorption est là encore directement liée aux conditions thermodynamiques.⁷

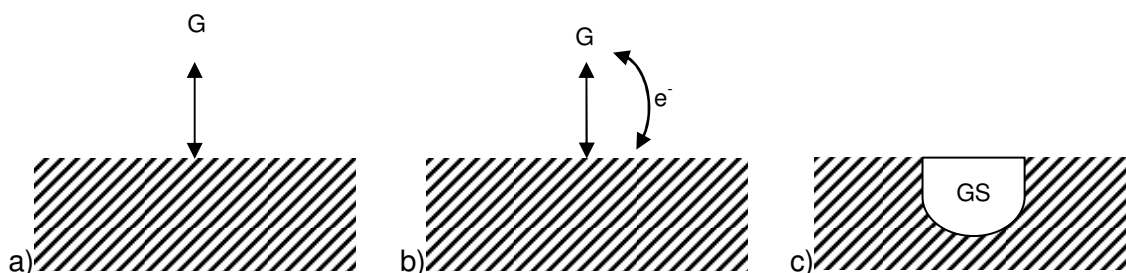


Figure 3 : Schéma des différents modes d'interactions entre un gaz et un solide : a) phénomène de physisorption, b) phénomène de chimisorption, c) réaction non renversible

Les caractéristiques des capteurs sont souvent déterminées à l'aide de matériaux chimiquement sélectifs. La composition ainsi que la morphologie de la couche mince est particulièrement importante puisqu'elle gouverne l'efficacité du capteur (sélectivité, sensibilité, durée de vie, temps de réponse, ...). De plus, la reconnaissance moléculaire de l'analyte par le film sensible est déterminée par un aspect particulier du film comme un ligand ou des groupements fonctionnels spécifiques qui produisent une réponse initiale. C'est pour cette raison que l'on appelle ces dispositifs des capteurs chimiques.

L'adsorption de molécules cibles sur le matériau sensible induit une modification d'une des propriétés de ce matériau. Cette information va être convertie en une information électrique via un transducteur le plus souvent associé au substrat sur lequel est déposée la couche sensible. Dans certains cas, le substrat ne nécessite pas l'usage d'un transducteur pour obtenir un signal électrique. Par exemple, dans les capteurs conductimétriques, il n'y a pas de transducteur puisque la réponse du capteur est originellement électrique. En revanche, dans le cas des microbalances à quartz, une variation de masse induite par l'adsorption de gaz sur le matériau sensible nécessite un transducteur piézoélectrique pour obtenir une variation de fréquence de nature électrique. De manière analogue, dans le cas des capteurs à luminescence, un photomultiplicateur permet de convertir un flux lumineux en signal électrique. Les transducteurs utilisés le plus fréquemment incluent des dispositifs pour mesurer des températures (thermocouples, ...), des transducteurs piézoélectriques, des débitmètres ou des dispositifs photosensibles (photodiodes, photomultiplicateurs, CCD).

Tableau 1 : exemples de capteurs avec et sans transduction

	Réponse du capteur	Signal en sortie	Transduction
Microbalance à quartz	Variation de masse	Variation de fréquence électrique	Piézoélectrique
Fluorescence	Variation d'intensité lumineuse	Variation d'intensité électrique	Photomultiplicateur
Capteurs conductimétriques	Variation de conductance	Variation de conductance	aucune

Ainsi, la réponse en sortie du capteur est un signal électrique interprétable par l'utilisateur (variation de fréquence, d'intensité ou de tension). Ce signal peut subir un traitement qui vise à réduire le bruit ou à renforcer les faibles variations qui induisent une meilleure sensibilité. Lorsque le processeur qui gère le traitement du signal est introduit dans un capteur, le terme capteur intelligent – *smart sensor* – est préféré. L'utilisateur récupère une information traitée qui lui indique directement s'il y a, ou non, détection avec une quantification éventuelle. En plus de leurs fonctions configurables de traitement du signal (filtre, gains ...), les capteurs intelligents possèdent d'autres fonctionnalités comme des fonctions d'auto-test et d'auto-contrôle ou un protocole d'étalonnage automatique.

Avant d'entrer de manière approfondie dans le domaine de recherche des capteurs chimiques, il est nécessaire de définir un certain nombre de termes que nous utiliserons par la suite.

Tableau 2 : Caractéristiques idéales d'un capteur

Caractéristiques	Explications
Sensibilité	La sensibilité est définie comme la variation du signal par unité de concentration (pente de la courbe de calibration) ; cela détermine la capacité d'un dispositif à identifier avec certitude et précision de petites variations de concentration de l'analyte.
Sélectivité	La sélectivité d'un capteur rend compte de sa capacité à ne détecter que les espèces recherchées indépendamment de la présence d'interférents.
Robustesse	Le dispositif doit pouvoir être utilisé de manière fiable dans des conditions opératoires contraignantes, par exemple, dans des gammes de température et d'humidité relativement larges tout en gardant de bonnes sélectivité, sensibilité et reproductibilité. Le capteur doit également rester stable dans le temps. L'étude du vieillissement du matériau sensible sera un point très important dans la mise au point d'un capteur chimique.
Réversibilité	Le signal du capteur doit revenir à son niveau initial après avoir répondu à la présence de l'analyte le plus rapidement possible.
Temps de réponse court	Les réponses rapides nécessitent une bonne diffusion des gaz vers les éléments sensibles du capteur, des cinétiques rapides d'interaction entre l'analyte et la couche sensible, ainsi que des temps de calculs réduits lorsqu'un traitement du signal est nécessaire.
Bon rapport signal / bruit	Le rapport signal / bruit détermine les limites de détection. Ce rapport peut être amélioré par le traitement du signal.
Reproductibilité	Le dispositif doit pouvoir fournir une réponse identique lors des mesures effectuées dans des conditions identiques.

Les éléments simples statistiques et probabilistes d'évaluation de performance des méthodologies de détections incluent la sensibilité et la sélectivité. Il est fait état dans la littérature, de courbes ROC – *Receiver Operating Characteristic curves* – pour résumer les performances d'un capteur.⁸ Il est nécessaire de définir les expressions couramment employées dans le domaine de capteurs comme : *faux positif*, *faux négatif*, et le *taux de fausses alarmes*. Supposons que nous ayons un capteur avec une sortie de type binaire (*oui* ou *non*) et une mesure de l'état réel des choses également de type binaire reflétant l'absence ou la présence d'un explosif. En effectuant un certain nombre de tests et en enregistrant à chaque expérience les conditions réelles et la réponse du capteur, il est possible de créer la matrice suivante :

		Réalité (explosif)	
		X	
Réponse du capteur	Y	Oui	Non
		<i>a</i>	<i>b</i>
		<i>c</i>	<i>d</i>

a, *b*, *c* et *d* correspondent au nombre de fois où une combinaison particulière de la réponse du capteur et la présence ou l'absence réelle d'explosif apparaît. La somme de *a*, *b*, *c*

a et *d* correspond à l'ensemble des tests menés. Expérimentalement, *a + c* correspond au nombre de tests avec explosif présent et *b + d* au nombre de tests sans explosif. Arbitrairement nous nommons *X*, le statut de la présence ou de l'absence d'explosif et *Y*, le statut de la réponse du capteur.

Le *taux de vrai positif* est à rapprocher de la *sensibilité* : $\Pr(Y=\text{oui} \mid X=\text{oui})=a/(a+c)$

Le *taux de fausses alarmes* (faux positif) : $\Pr(Y=\text{oui} \mid X=\text{non})=b/(b+d)$

La *sélectivité* : $\Pr(Y=\text{non} \mid X=\text{non})=d/(b+d)=1-\text{taux de fausses alarmes}$

Dans un objectif de détection d'explosif, le taux de vrai positif, c'est-à-dire l'identification de la présence réelle de l'explosif par le capteur doit être de 1. Il serait dangereux, pour la population environnante, que pour de telles applications, un capteur indique une absence d'explosif alors qu'elle est avérée. Le taux de fausses alarmes doit être le plus faible possible bien que cela soit illusoire, afin de limiter les actions menées par les démineurs et les services de sécurité. Par conséquent, il est important que la sélectivité du capteur soit la plus grande possible. Afin d'améliorer la pertinence de la réponse du capteur et par conséquent de minimiser les fausses alarmes et de maximiser les vrais positifs, il convient parfois de développer des *multi-capteurs*.⁹ Ces derniers sont composés de plusieurs capteurs dont les réponses sont analysées et combinées par un processeur embarqué dans le dispositif afin de donner, le plus souvent, une réponse binaire à l'utilisateur. Dans le cadre d'applications multi-capteurs, il convient d'utiliser préférentiellement des capteurs *orthogonaux*, c'est-à-dire que les méthodes de détection propres à chaque capteur individuel doivent être mutuellement indépendantes. Les avantages que présentent ces systèmes sont de trois ordres : premièrement, la plus grande probabilité de détecter la présence d'explosif dans une large gamme de menaces potentielles ; deuxièmement, une plus grande difficulté pour le terroriste ou le concepteur de la mine de brouiller les détections ; et enfin, de créer des dispositifs de détection plus efficaces que les techniques de capteurs célibataires. L'inconvénient de ces multicapteurs réside dans le traitement du signal souvent complexe à mettre en œuvre et à qualifier.

2 Etat de l'Art de la détection d'explosifs

2.1 Les différentes familles d'explosifs

Les explosifs sont constitués d'un mélange intime entre un oxydant et un réducteur.¹⁵ Dans certains cas l'oxydant et le réducteur sont des fonctions chimiques présentes sur une même molécule^a. L'initiation donne lieu à une décomposition très fortement exothermique et extrêmement rapide qui conduit à des produits gazeux.

Tableau 3 : Les molécules explosives sont regroupées en quatre grandes familles

Famille	Exemple de composés
Nitroaromatiques	1,3,5-trinitrotoluène (TNT), acide picrique, hexanitrostilbène (HNS), dinitrobenzène (DNB), 1,3,5-trinitrobenzène (TNB), 2,4-dinitrotoluène (DNT), 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzène (TATB), tetryl, acide picrique (AP)
Nitramines ou Nitrosamines	octogène (HMX), hexogène (RDX)
Esters nitriques	pentrite (PETN), éthylène glycol dinitrate (EGDN), nitroglycérine (NG), nitroguanidine (NGA)
Peroxydes	triacétone triperoxyde (TATP), hexaméthyltriperoxydediamine (HMTD)

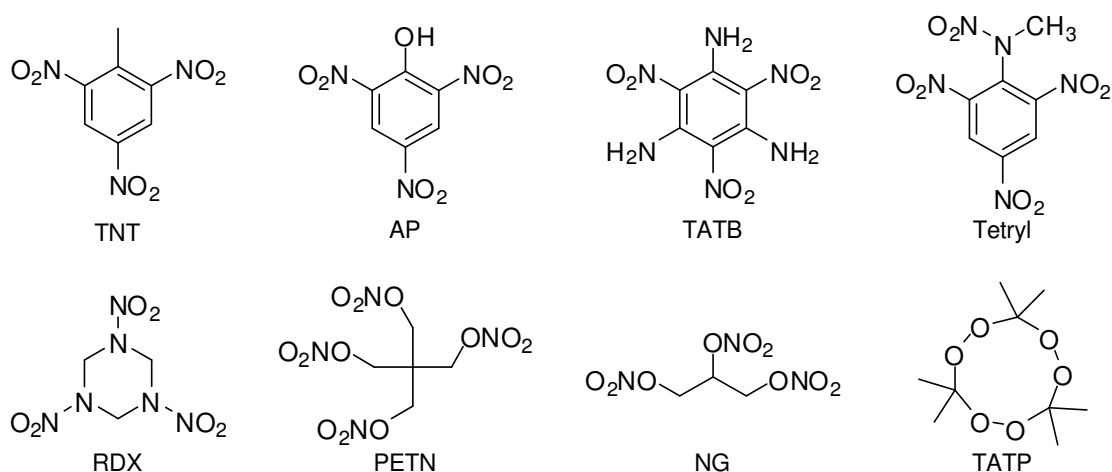


Figure 4 : Structure de différents explosifs

La recherche d'une sensibilité réduite^b a conduit A. Nobel vers 1860 à mettre au point diverses formulations de dynamite, en mélangeant tout d'abord la nitroglycérine à une argile

^a Atomes d'oxygène et de groupes nitro pour la partie oxydante et atomes de carbone et d'azote pour la partie réductrice

^b La sensibilité d'un explosif peut se définir comme l'énergie d'activation nécessaire pour amorcer sa détonation ou déflagration. Cette énergie est différente selon qu'elle est délivrée sous forme thermique, par friction, par décharge électrostatique ou par onde de choc. La plupart des décompositions explosives sont des réactions redox fortement exothermiques.

puis à d'autres composés tels que la nitrocellulose, le benzène, le camphre, et le nitrate d'ammonium.

La famille des nitrophénols, dont l'acide picrique fait partie, a pris naissance au siècle dernier. Les composés nitrés aromatiques ont également fait leur apparition au début du XX^{ème} siècle comme des explosifs concurrents. Ils ont longtemps été les seuls utilisés industriellement (avec la nitroglycérine NG) en raison de leur très grande stabilité. En 1891, Haussermann a proposé le trinitrotoluène (TNT) produit de la trinitration du toluène, qui est un explosif puissant et très économique. Le 2,4,6-trinitrotoluène (TNT) est un des explosifs les plus utilisés à des fins militaires. Il est très stable, non hygroscopique, relativement insensible à l'impact, à la friction, aux chocs et à l'énergie électrostatique. Le 2,4-dinitrotoluène (DNT) est rencontré comme sous-produit de synthèse dans le TNT brut. L'addition de composés riches en oxygène au TNT permet de former des mélanges qui ont une puissance explosive plus importante.^a De nombreux autres explosifs ont été ajoutés au TNT afin de former des explosifs binaires. Par ailleurs, d'autres composés sont parfois ajoutés au TNT afin de le rendre plus stable ou pour lui apporter certaines propriétés mécaniques. Le TNT, qui est un composé très bon marché, est présent dans plus de quinze compositions d'explosifs.¹⁰ **Le travail de cette thèse s'est focalisé sur la détection de cette famille d'explosifs.**

En 1894, la synthèse du 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzène (TATB) est décrite au départ du trichlorotrinitrobenzène par traitement avec de l'ammoniac aqueux. Ce composé figure parmi les explosifs les moins sensibles.

La production industrielle de l'hexogène (RDX^b) ne débute qu'au moment de la seconde guerre mondiale avec une nouvelle chimie de l'ammoniac et du formaldéhyde. A la fin de la guerre, le RDX est devenu l'un des explosifs principaux de toutes les armes conventionnelles car il possède des propriétés nettement supérieures à celles du TNT (énergie libérée supérieure de 40% environ). Un autre explosif de la même famille est l'octogène (HMX^c).¹¹

Les peroxydes organiques, dont le TATP et le HMTD sont les plus courants, sont classés parmi les explosifs primaires. Le TATP est très sensible à la chaleur, à la friction et aux chocs. Il a été découvert en 1895. Ces composés ont été rencontrés dans de nombreux engins terroristes. Ils ont notamment été utilisés lors des attentats de Londres en 2005. Cet usage est principalement dû au fait qu'il nécessite peu de compétences et de moyens (les matières

^a La décomposition du TNT suit l'équation suivante : $2 \text{C}_7\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_6 \rightarrow 3\text{N}_2 + 5 \text{H}_2\text{O} + 7 \text{CO} + 7\text{C}$

Les vitesses de détonation sont bien plus importantes que les régimes diffusifs de l'oxygène de l'air dans le matériau. La balance en oxygène pour le TNT n'est pas équilibrée et par conséquent il y a production de carbone qui donne une fumée noire lors de l'explosion, ce défaut d'oxygène entraîne une énergie libérée plus faible que ce qu'elle serait en présence de substances oxydantes.

^b RDX : « Research Department eXplosive »

^c HMX : « High Melting eXplosive »

premières – acétone, eau oxygénée – sont facilement disponibles dans le commerce). Les toutes premières études sur la détection de ces composés apparaissent actuellement.

2.2 Pression de Vapeur

L'équation de Clausius-Clapeyron appliquée à l'équilibre Solide-Gaz

$$\frac{d \ln P_{vap}}{dT} = \frac{\Delta H_{Subl}^0}{RT^2}$$

permet, en supposant l'enthalpie standard de sublimation constante avec la température d'établir la relation suivante :

$$P_{vap} = Ae^{-\frac{\Delta H_{Subl}^0}{RT}}$$

La pression de vapeur saturante dépend de la nature de l'explosif (ΔH_{Subl}^0) et de la température. Un point important mis en évidence dans cette équation est la relation exponentielle entre la température et la pression de vapeur.

A titre d'exemple, considérons un explosif solide que l'on introduit dans un récipient fermé hermétiquement. Avant que le solide ne soit introduit dans le récipient, la pression de vapeur de l'explosif à l'intérieur de l'enceinte est nulle, mais lorsque le solide est introduit et le récipient bouché, la pression de la phase gazeuse de l'explosif va augmenter tant que des molécules en phase gazeuse seront émises par le solide. Le stade d'équilibre dynamique est atteint lorsque le nombre de molécules gazeuses émises par le solide est le même que le nombre de molécules réadsorbées par le solide et les parois du récipient par unité de temps. Il y aura alors une pression d'explosif constante dans le récipient qui correspondra à la pression de vapeur saturante de cet explosif à la température du récipient. Si le système n'a pas eu le temps d'atteindre l'équilibre, la pression de vapeur sera inférieure à la pression de vapeur saturante.¹²

Il est plus pratique d'exprimer les pressions de vapeur en concentrations relatives dans l'air plutôt qu'en unités de pression. Ces concentrations sont proportionnelles à la pression de vapeur, mais permettent de donner une valeur plus appréciable des quantités de vapeurs. Les concentrations volumiques sont exprimées en « *part per million* »^a (ppm^v – 10⁻⁶), « *billion* » (ppb^v – 10⁻⁹) ou « *trillion* » (ppt^v – 10⁻¹²). Lorsque la pression de vapeur du TNT est de 1,4 ppb^v à 20 °C, cela signifie qu'il y a, à l'équilibre, 1,4 volume de TNT par milliard de volume d'air. La détection des explosifs dans l'atmosphère est rendue délicate par la faible pression de vapeur

^a Nous travaillons en concentrations volumiques. 1 ppb^v correspond à une partie par million soit un microlitre d'explosif gazeux dilué dans 1 m³ d'air.

de ces composés. Ainsi, le TNT a une pression de vapeur de quelques ppb^v (1 à 11 ppb^v selon les sources) et l'hexogène de quelques ppt^v (1 à 6 ppt^v selon les sources) à température ambiante. Le Tableau 4 présente les pressions de vapeur de certains explosifs parmi les plus connus à des températures proches de l'ambiante.

Tableau 4 : Pression de vapeur des principaux explosifs et dérivés

Explosifs	TNT (ppb ^v)	TNB (ppb ^v)	DNT (ppb ^v)	HMX (ppt ^v)	RDX (ppt ^v)	PETN (ppt ^v)	Tétryl (ppt ^v)	NG (ppb ^v)
Pression de vapeur saturante	1,3 (20 °C) ¹³ 1,4 (20 °C) ¹⁴ 7,7 (25 °C) ^{15, 16} 11 (25 °C) ¹⁷	289 (25 °C) ^{13, 14}	193 (22 °C) ¹⁷ 286 (25 °C) ¹³ 289 (25 °C) ¹⁴	4,3 (20 °C) ¹⁴ 3,95 (25 °C) ¹⁶	1,3 (25 °C) ¹³ 5,5 (25 °C) ¹⁴ 6 (25 °C) ^{15, 16}	18 (25 °C) ^{15, 16}	7,5 (20 °C) ¹⁴	340 (20 °C) ¹⁸ 409 (26 °C) ¹⁵ 410 (25 °C) ¹⁶

La dispersion des résultats pour les faibles concentrations (HMX, RDX, PETN et Tétryl) est due à l'imprécision des techniques de mesures pour de faibles pressions de vapeurs. Les concentrations de vapeurs d'explosifs volatils rencontrés à proximité d'une bombe sont largement plus faibles que la pression de vapeur saturante de l'explosif constitutif de l'engin. Cela est dû à l'emballage de l'explosif, ainsi qu'à l'adsorption sur les matériaux présents à proximité et également au fait que les mélanges d'explosifs ont une pression de vapeur plus faible que les composés purs.¹⁹ La détection de composés volatils émis à partir d'un échantillon solide dépend fortement de la température ambiante et de l'humidité. Par exemple, la pression de vapeur du TNT est multipliée par cinq de 20 °C à 25 °C.¹⁵ De plus, les explosifs ont la particularité de s'adsorber fortement sur les surfaces comme le bois, le plastique, le papier ou la terre. Par ailleurs, l'humidité joue un rôle clé. L'eau entre en compétition avec le TNT ou le DNT pour les sites de liaisons sur les particules de terre ou sur une surface d'un matériau quelconque, ce qui se traduit par une augmentation de la quantité de TNT ou DNT relâchée dans la phase vapeur. Ainsi les chiens sont plus efficaces en termes de détection après la pluie.²⁰

Afin d'être capable d'identifier la présence d'explosifs à une relative proximité de l'objet, il est nécessaire d'être capable de détecter des concentrations comprises approximativement entre le centième et le millième de la pression de vapeur, soit de 100 ppt^v à 1 ppb^v pour le DNT. La détection de traces de vapeurs d'explosifs devient donc un défi de grande envergure. Thomas Griffy²¹ a développé un modèle théorique semi-empirique pour représenter la diffusion de vapeurs d'explosifs émanant d'un bloc solide d'explosif. Griffy a montré que les vapeurs d'explosifs s'adsorbent préférentiellement aux surfaces plutôt que de rester en phase gaz. Par conséquent, selon l'auteur il serait plus efficace de chercher des traces d'explosifs adsorbés ou déposés sur des surfaces que de détecter la présence de vapeurs dans l'air.²²

A cause de la faible volatilité des explosifs, les matériaux fortement adsorbants, tels que les polymères, ont été utilisés comme matériaux sensibles pour capteurs chimiques de gaz avec une large variété de transducteurs. Lorsque les capteurs adsorbants suivent de façon

continue un flux d'air, les vapeurs d'explosifs s'accumulent dans le capteur soit par condensation, soit par emprisonnement dans les pores. La détection a lieu lorsqu'un seuil d'une masse particulière a été dépassé. Ainsi, la limite de détection de la plupart des capteurs est citée en masse limite absolue plutôt qu'en concentration de vapeur. La concentration de vapeur agit principalement sur le temps de réponse du capteur.²³

La détection des explosifs est un problème délicat car il nécessite à la fois de prendre en compte toutes les familles d'explosifs et d'être capable de les détecter, voire de quantifier leur concentration quel que soit le milieu en présence. Le problème ne sera évidemment pas le même selon que l'explosif sera présent dans l'atmosphère, dans l'eau ou dans le sol. L'analyse d'échantillons liquides ou solides est importante pour déterminer la position de mines non explosées. Cependant, des problèmes d'interférences peuvent avoir lieu dans certaines conditions, c'est pourquoi **la détection de trace sera limitée, dans notre étude, à l'analyse de vapeurs émises par les échantillons solides** (terre, explosif massif, surfaces, ...).

Du fait de leur usage largement répandu et de leur relative volatilité, les nitroaromatiques constituent une importante famille d'explosifs bien adaptés pour la détection.²³ **Au cours de cette thèse, nous nous sommes concentrés sur la détection de traces de nitroaromatiques.**

2.3 Données de sécurité sur les nitroaromatiques

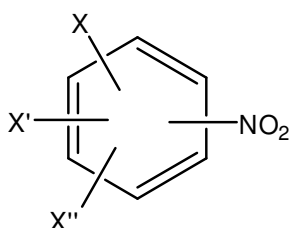
En complément des applications de détection de bombes et de mines, il existe un besoin de détection pour assurer la sécurité et la santé des personnes qui travaillent au contact des nitroaromatiques. Le TNT peut être absorbé par inhalation, ingestion ou contact par la peau.²⁴ Généralement considéré comme non toxique jusqu'en 1915, le TNT fut la cause de nombreux décès par anémie aplasique et hépatite toxique jusque dans les années 1950 chez les ouvriers manipulant cet explosif. La reconnaissance du caractère toxique du TNT et la mise en place progressive de mesures de prévention avec surveillance médicale font que la mortalité, puis la morbidité dues au TNT ont sensiblement chuté. Les atteintes aiguës et subaiguës (dermatoses, gastrites, cyanoses, anémies, vertiges) et les atteintes chroniques graves font place à des accidents chroniques modérés avec une symptomatologie se réduisant maintenant à des troubles hématologiques et hépatiques réversibles, auxquels viennent s'ajouter d'autres pathologies, telles les cataractes.²⁵ Des cas de cancers, notamment de l'estomac ont été observés chez l'homme. Des effets toxiques sur le système immunitaire ont également été observés sur des animaux.²⁶

Le DNT présente une toxicité similaire à celle du TNT avec des cas de cancer du foie et de la vésicule biliaire identifiés chez l'homme. Le rejet du TNT et de ses produits de dégradation représente un problème environnemental sérieux. Depuis de longues années, les

explosifs et munitions obsolètes ont été ensevelis ou jetés à la mer. Les effluents de synthèse du TNT ont également été rejetés dans les rivières proches des sites de production. Ainsi de nombreux sites dans différents pays ont été contaminés par le TNT et ses sous-produits ainsi que par d'autres explosifs.

2.4 Particularité des nitroaromatiques exploitables pour leur détection

Les nitroaromatiques ont des propriétés particulièrement intéressantes pour détecter leur présence dans divers environnements. Leur structure générale est la suivante :



Avec X , X' et $\text{X}'' = \text{H}$, CH_3 , NO_2 , NH_2 , OH , ...

Figure 5 : Structure générale de la famille des nitroaromatiques

Premièrement, ces molécules sont des solides et lorsque de grandes quantités sont présentes, ils absorbent les radiations X . Par conséquent, leur présence peut être déterminée par des techniques d'imagerie volumique – *bulk detection* –.

Deuxièmement, ces molécules sont constituées d'un noyau aromatique comportant un ou plusieurs groupes nitro directement fonctionnalisés au cycle. Les oxygènes des groupes nitro sont des sites riches en électrons et sont par conséquent des bases de Lewis acceptrices de liaison hydrogène. Le caractère de base de Lewis augmente avec le nombre de fonctions nitro du cycle aromatique. Les électrons du cycle aromatique de ces composés sont délocalisés. Cela permet que la densité électronique soit déplacée d'un groupe nitro vers un autre groupe nitro à travers le cycle aromatique lorsqu'une molécule environnante (polymère sensible par exemple) possédant des fonctions à caractère acide de Lewis donneur de liaison H entre en interaction. Dans le cas du 2,4,6-trinitrotoluène, les groupes nitro en position 2 et 6 sont hors du plan du noyau aromatique de façon à maximiser les interactions de Van der Waals avec le substituant méthyle.²⁷ A cause de cela, la délocalisation électronique et la polarisabilité ne sont pas maximisées sur l'ensemble de la molécule de TNT seul le groupe nitro en position 4 est conjugué avec le cycle aromatique.

Par ailleurs, la substitution du noyau aromatique par des groupes nitro fortement électroattracteurs a tendance à diminuer l'énergie des orbitales vacantes π^* (LUMO), rendant ainsi ces composés accepteurs d'électrons. Comme attendu, les potentiels de réduction deviennent plus faciles à atteindre (les valeurs sont moins cathodiques) lorsque le nombre de substituants nitro augmente. A titre d'exemple, le nitrobenzène a un potentiel de réduction de -

1,15 V, le DNT de -0,9 V et le TNT de -0,7 V par rapport à l'électrode normale à hydrogène (ENH).²³

Enfin, lors d'une pyrolyse dans certaines conditions, les groupements nitro se transforment en oxyde d'azote et ce sont ces oxydes d'azote qui seront suivis par diverses techniques comme moyen de détection indirect des nitroaromatiques.

Ainsi, la détection des nitroaromatiques peut se faire selon trois axes que nous allons présenter :

- 1) soit par des techniques d'imagerie**
- 2) soit en tirant partie de la bonne affinité électronique de ces molécules ou du caractère de base de Lewis des atomes d'oxygène des fonctions nitro**
- 3) soit en étudiant les groupes explosophores nitro (NO₂)**

2.5 Détection d'explosifs – Techniques couramment utilisées

Les techniques couramment utilisées sont bien adaptées aux lieux publics, aux aéroports et aux gares car elles permettent d'identifier des explosifs présents dans différents objets (bagages, colis ou mines). Les chiens permettent, en effet, d'identifier des traces d'explosifs qui émanent des objets piégés ou des mines. Les techniques radiatives permettent, quant à elles, d'identifier des objets massifs suspects en donnant une image à un opérateur formé à interpréter ces dernières. Ces techniques permettent d'identifier des colis piégés tout comme la présence d'armes ou de drogues sur des individus ou dans leurs effets personnels.

■ Détection canine

Parmi les méthodes spécifiques et facilement mobiles, figure en premier lieu l'utilisation d'animaux, notamment de chiens, qui permettent d'atteindre des niveaux de sensibilité très élevés. Les chiens sont considérés comme l'outil le plus fiable pour la détection d'explosifs depuis la Seconde Guerre Mondiale. Cependant, cette méthode est chère et n'est pas adaptée pour le suivi continu puisque les chiens demandent de l'attention et sont rapidement fatigués.²⁸ L'identification d'explosifs par les chiens entraînés a un taux de réussite de l'ordre de 90 à 95%.²⁹ Des petits animaux comme les rats³⁰ ou les abeilles³¹ ont également été utilisés pour la détection d'explosifs.

■ Détecteurs de métaux

Les détecteurs de métaux sont communément utilisés en tant que technique indirecte pour identifier les mines ou munitions possédant une enveloppe métallique. Cette méthode est valable pour certaines applications telles que les champs de mines et la détection des vieux obus. Néanmoins la plupart des mines modernes ne contiennent quasiment plus de métal et

les champs de mines qui sont des anciennes zones de conflits recèlent énormément de débris métalliques (éclats, munitions, ...) qui provoquent beaucoup de fausses alarmes.

- **Détection par imagerie de rayons X**

Les techniques d'imagerie par rayons X sont également utilisées pour détecter les explosifs dans diverses situations. Cette technique est le plus souvent utilisée pour surveiller les bagages, valises et autres affaires personnelles dans certains lieux publics et aéroports. Le fort rayonnement lié à ces techniques les rend inopérantes sur l'homme. D'autres techniques d'imagerie passive utilisant des ondes millimétriques sont maintenant disponibles.^a Les explosifs dissimulés sur des personnes peuvent être détectés à l'aide de portiques particuliers présents dans les aéroports.³²

2.6 Détection d'explosifs – Techniques analytiques

Les techniques de détection de gaz sont non invasives et permettent de mesurer des traces de composés volatils caractéristiques qui se subliment de l'explosif.

Certaines méthodes analytiques, très sensibles, demandent une instrumentation sophistiquée et coûteuse qui n'est pas toujours adaptée aux analyses sur le terrain. Les techniques de séparation sont rencontrées pour identifier qualitativement et quantitativement la plupart des molécules organiques (HPLC, GC, Electrophorèse capillaire). Les méthodes de détection d'ions sont bien adaptées pour détecter les explosifs (MS, IMS). Enfin, les méthodes spectroscopiques permettent de donner une bonne sélectivité (IR, Raman, UV-Vis).³³ De nombreuses autres techniques analytiques sont également utilisées telles que l'exaltation Raman de surface (SERS : Surface Enhanced Raman spectroscopy)³⁴, la spectrométrie de résonance quadripolaire (Nuclear quadrupole resonance)³⁵, la spectroscopie RX à dispersion d'énergie (Energy dispersive X-ray diffraction)³⁶ et l'analyse par activation neutronique (Neutron activation analysis).

La spectroscopie de masse a longtemps été une technique des plus puissantes pour l'analyse chimique en laboratoire. Des spectromètres de masse de type PDMS (*plasma desorption mass spectrometry*) ont été utilisés à des fins analytiques pour identifier différents explosifs.³⁷ Des appareils de chromatographie gazeuse couplés à une détection par spectrométrie de masse (GC/MS), permettant d'identifier les molécules présentes dans l'air à l'état de traces, sont rencontrés pour la détection qualitative et quantitative d'explosifs. En revanche, cette technique est peu utilisée hors du laboratoire et en particulier pour des conditions de détection en extérieur.

^a www.brijot.com

Ces techniques sont particulièrement bien adaptées pour évaluer le niveau de pollution d'un site. En revanche, à cause leur encombrement et de leurs servitudes associées, de leur coût et leur utilisation qui nécessitent un spécialiste, elles ne répondent pas encore aujourd'hui à un besoin de détection rapide d'explosifs sur le terrain. Ces outils disposent cependant de l'avantage d'être capables de fournir une information très précise sur la nature chimique des molécules recherchées, couplée si besoin à une quantification. La présence d'un mélange de molécules n'est généralement pas un inconvénient pour ces techniques car elles disposent, pour les plus performantes d'entre elles, d'unités de séparation moléculaire intégrées. Les avancées récentes concernent l'extension du domaine d'application des méthodes de laboratoire vers la recherche de composés présents dans les milieux étudiés à de très faibles concentrations. Il en découle le développement d'outils de prélèvement compatibles avec les moyens des laboratoires tout en étant exploitables aussi bien en intérieur qu'en extérieur, sur des sites d'analyses éloignés. Le principal objectif de ces moyens de prélèvement est d'augmenter la sensibilité finale des moyens d'analyse. La mise au point de protocoles de mesures fait appel à une démarche analytique permettant de maîtriser la chaîne complète d'événements : prélèvement sur le terrain, conservation et préparation du prélèvement, analyse en laboratoire et interprétation. Les optimisations visent à minimiser les pertes lors des différentes étapes de transfert par une qualification rigoureuse. Dans la plupart des cas, la sensibilité et la sélectivité de cette chaîne sont, encore aujourd'hui, bien supérieures aux techniques portables. Ce constat place les techniques de laboratoire à l'abri de la plupart des fausses alarmes de détection, qu'elles soient positives ou négatives.

2.6.1 Microextraction en phase solide couplée à la chromatographie gaz / spectromètre de masse

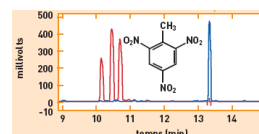
Quelques groupes de recherche commencent à utiliser la microextraction en phase solide (SPME) afin de concentrer les odeurs et autres vapeurs chimiques. Ces fibres de polysiloxane sont ensuite désorbées thermiquement en tête de colonne de chromatographie gazeuse (GC/MS) ou liquide (HPLC). Cette technique permet d'augmenter la sensibilité de la GC/MS ou de l'HPLC en jouant un rôle de préconcentrateur.^{6,38,39} Quelques études des vapeurs de TNT émises par des mines ont été effectuées à l'aide de cette technique.^{40,41} Cette technique est analogue au principe de fonctionnement d'un dosimètre car l'information sur la détection éventuelle est obtenue *a posteriori* après traitement des fibres au laboratoire.



Fibre SPME



Fibre introduite dans la colonne de chromatographie gazeuse



Chromatogramme

2.6.2 Spectrométrie à mobilité ionique

La Spectroscopie à Mobilité Ionique (IMS) est une des techniques les plus utilisées pour la détection de traces d'explosifs en laboratoire. L'appareil est composé de deux sections, l'analyte traverse la chambre d'ionisation, où des électrons – rayonnement β d'origine radioactive – viennent ioniser les molécules présentes dans l'air. Une fois les ions formés, ils traversent une zone de dérive à la fin de laquelle se trouve un détecteur. Les spectres d'IMS permettent de tracer le courant d'ions en fonction du temps de dérive. Un état de l'art a été publié sur cette technique.³³

Des détecteurs de traces par IMS ont été miniaturisés sous les noms d'IMS Ionscan 400B et 500DT (Smiths Detection)^a, de MicroHound™ (Sandia National Laboratories) et de E5000 qui est un appareil couplé GC/IMS (Scintrex Trace Corporation).^b Cette technique est couramment utilisée dans les aéroports. Sa gamme de sensibilité se situe du picogramme au nanogramme, mais elle est relativement coûteuse, dépendante de l'opérateur et donne parfois des faux positifs ; de plus, les spectromètres nécessitent d'être fréquemment calibrés.⁴² Le prix de ces appareils est élevé : de l'ordre de 30k\$ à 80k\$.





			
ITMS Vapor Tracer@ (Ion Track Instrument)	Ionscan 500DT@ (Smiths Detection)	Ionscan 400B@ (Smiths Detection)	GC/IMS E5000@ (Scintrex Trace Corp.)
38k\$ 3,2kg Tps de réponse < 1min	74 k\$ 95kg Tps de réponse < 1min	60k\$ 22kg Tps de réponse < 1min	25 kg Tps de réponse < 1min

Figure 6 : Principaux détecteurs d'explosifs par IMS

Actuellement, les appareils transportables Ionscan et E5000 sont beaucoup plus fiables que les portables.

2.6.3 Détecteurs à capture d'électrons (ECD)²

Les détecteurs à capture d'électrons permettent de détecter les explosifs ainsi que d'autres types de molécules qui ont une forte affinité avec les électrons. Le flux d'air à analyser est dilué avec un gaz inerte (He, Ar). Ce mélange est introduit dans une chambre d'ionisation où sont produits des électrons à partir d'un rayonnement β d'origine radioactive. Ces électrons sont ralentis (électrons thermiques) par des collisions avec le gaz dans la chambre puis collectés à une anode. A l'équilibre, il s'établit un courant constant à l'anode. Lorsque des traces d'explosifs traversent la chambre d'ionisation, le courant d'électron diminue à cause de la forte affinité électronique des explosifs qui forment des ions négatifs stables. Cette technique

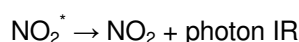
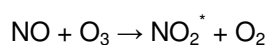
^a www.smithsdetection.com

^b www.tracedetection.com

ne permet pas d'identifier une structure d'explosif particulière : seule la présence d'une molécule possédant des groupes NO_2 ou NO_3 est détectée. Il existe des appareils couplés GC/ECD (Ion Track Instruments Model 97).^a

2.6.4 Chimiluminescence (CL)⁴³

La plupart des explosifs possèdent des groupes nitro (NO_2) ou nitrate (NO_3) et ce sont ces groupements que l'on suit par cette technique. Les détecteurs basés sur la chimiluminescence suivent l'émission de lumière IR émise par les groupements nitro excités (NO_2^*). Ainsi les explosifs sont dans un premier temps pyrolysés pour produire du monoxyde d'azote (NO), qui est ensuite oxydé en présence d'ozone (O_3) afin de former du dioxyde d'azote à l'état excité (NO_2^*).



Un photomultiplicateur placé derrière un filtre rouge récupère les photons infrarouge provenant de la désexcitation radiative des NO_2^* en NO_2 . Utilisée seule, cette technique ne permet pas de remonter à la structure de l'explosif comme dans le cas des détecteurs à capture d'électrons. Ce type d'analyse sert parfois de détecteur à une chromatographie en phase gazeuse. Un système basé sur cette technique (GC-CL) est commercialisé par Thermo Electron Corp. sous les noms EGIS II et EGIS III (150K\$).

2.6.5 Technologie Luminol Chemilux⁴⁴

L'analyse par chimiluminescence du luminol (5-amino-2,3-dihydro-1,4-phthalazine dione) en présence de NO_2 permet une mesure indirecte de vapeurs d'explosifs nitrés. Les oxydes d'azote sont produits lors de la pyrolyse des traces d'explosifs. L'émission de lumière résultant de la réaction de chimiluminescence est directement proportionnelle à la concentration de NO_2 . La limite de détection de ce type de détecteur peut être de quelques ppt^v pour un temps de réponse inférieur à une minute.

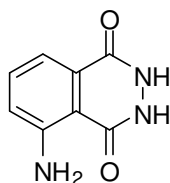


Figure 7 : Luminol

^a www.iontrack.com

L'appareil EVD 3500 développé par Scintrex Control Screening^a repose sur la détection de traces de NO₂ lorsque le NO₂ rencontre une surface imbibée d'une solution alcaline de luminol. Une apparition de luminescence à la surface est enregistrée par un photomultiplicateur. De nombreux autres oxydants (H₂O₂, ...) produisent de la chimiluminescence avec le luminol en phase liquide lorsqu'ils sont en présence de catalyseurs métalliques (Fe^{III}, ...). Cependant, la chimiluminescence du luminol avec le NO₂ est une réaction qui a lieu en surface et qui ne nécessite pas de catalyseur métallique. Cette méthode a été décrite initialement par Maeda⁴⁵ en 1980 et a subi de nombreuses améliorations depuis.⁴⁶ Les performances de cet appareil restent néanmoins limitées à cause du taux élevé de fausses alarmes, notamment.


E3500® (Scintrex Trace Corp.)
22k€ 3kg Tps réponse 1min

Figure 8 : Détecteurs d'explosifs utilisant Luminol Chemilux

2.6.6 Conclusion

De façon générale, le coût élevé de ces appareils (à partir de 20 k€) et leur fiabilité relative reste un frein à leur généralisation. C'est probablement une combinaison de ces deux types de techniques, méthodes analytiques et systèmes portables, qui répondra à la problématique de détection d'explosifs dans son ensemble.

L'analyse de dispositifs commerciaux existants montre qu'il existe actuellement peu de systèmes de détection d'explosifs portables basés sur une sélectivité chimique entre le revêtement sensible et le gaz. Il apparaît que ces capteurs pourraient offrir une solution aussi performante (voire plus sélective) et surtout plus facilement déployable en grande quantité du fait de leurs faibles coûts, taille, poids et autonomie. Ce serait donc les candidats idéaux pour la mise en place de réseaux de surveillance de lieux publics. Il y a donc un manque à ce niveau. Il est donc souhaitable aujourd'hui de proposer des capteurs d'explosifs fonctionnant en continu, miniaturisables, avec un temps de réponse court et dont le coût de production est faible. Or, malgré le nombre réduit de dispositifs commerciaux, la littérature scientifique abonde d'études sur les capteurs à sélectivité chimique pour détecter les nitroaromatiques.

^a www.syntrextrace.com

2.7 Détection d'explosifs – Capteurs électrochimiques

Les techniques électrochimiques pour la détection de gaz sont largement utilisées pour identifier des molécules gazeuses simples (O_2 , CH_4 , Cl_2 , SO_2 , H_2 , *etc.*). En revanche, la détection de traces d'explosifs dans l'air est réalisée majoritairement de manière indirecte par ce type de capteurs. Dans la plupart des cas, les traces gazeuses d'explosifs sont pyrolysées et ce sont les oxydes d'azote produits qui sont suivis par les méthodes électrochimiques. Deux grandes familles de méthodes électrochimiques sont identifiées dans la littérature. Les capteurs ampérométriques constituent la première famille et les capteurs potentiométriques basés sur la voltamétrie cyclique forment la seconde grande famille dans laquelle le potentiel à courant nul est le signal mesuré.

2.7.1 Capteurs ampérométriques à électrolyte supporté

L'ampérométrie est une technique électroanalytique largement utilisée qui permet d'identifier qualitativement et quantitativement des espèces électroactives. Dans les capteurs de gaz ampérométriques, les mesures sont effectuées en enregistrant le courant qui traverse une cellule électrochimique entre une électrode de travail (électrode sensible) portée à un certain potentiel et une contre électrode. Les capteurs ampérométriques produisent un courant lorsqu'ils sont exposés à des vapeurs contenant un analyte électroactif. Les électrons peuvent être soit produits soit consommés selon que l'analyte est oxydé ou réduit électrochimiquement. En choisissant une géométrie particulière pour l'exposition au gaz ainsi que pour le confinement de l'électrolyte, des électrodes appropriées et une méthode électrochimique, le capteur peut devenir particulièrement sensible à un analyte tout en restant sélectif par rapport à d'autres espèces. Dans la plupart des capteurs ampérométriques, l'électrode de travail n'est pas directement exposée au flux gazeux, l'analyte doit diffuser à travers une membrane poreuse. Cette interface permet d'ailleurs d'éviter que l'électrolyte ne coule à l'intérieur du dispositif. Après dissolution dans l'électrolyte, l'analyte diffuse jusqu'à l'électrode de travail où il s'adsorbe à la surface pour participer à la réaction électrochimique.

Les capteurs ampérométriques ne sont pas assez sensibles pour pouvoir détecter directement les traces d'explosifs dans l'air ou dans les échantillons de terre souillée. En revanche, la décomposition thermique d'explosifs sur une surface de métal noble chauffé donne des produits gazeux aptes à être suivis par les capteurs ampérométriques. La distribution des produits de décomposition dépend de la température et de la nature de la surface catalytique. Comme nous l'avons vu dans l'étude des techniques analytiques, les vapeurs caractéristiques de la décomposition des explosifs sont composées d'oxydes d'azote (NO_x), de CO_2 , de CO, et d'eau. Ce sont les oxydes d'azote qui sont analysés. Lors d'une analyse classique, la ligne de base du capteur est mesurée pendant 30 secondes, puis est suivie par l'activation rapide du catalyseur à 900°C. La réponse du capteur est reproductible

pour une concentration donnée en TNT et avec une précision de $\pm 10\%$. La durée totale d'une analyse est inférieure à 4 minutes et la réponse du capteur est proportionnelle à la concentration de TNT dans l'échantillon de terre dans la gamme 1-500 ppm^a.⁴⁷

2.7.2 Capteurs potentiométriques : voltamétrie cyclique

Des détecteurs potentiométriques pour la détection de TNT dans l'eau, dans l'air et dans le sol ont été développés.⁴⁷ Les premières études ont donné lieu à des détections par voltamétrie cyclique en solution à partir d'échantillons de sols souillés par des nitroaromatiques. Le capteur électrochimique est basé sur un montage à trois électrodes. Un fil d'or de 25 μm est utilisé comme électrode de travail. L'électrode de référence est une électrode au calomel saturé et la contre électrode une feuille d'or. L'électrolyte support est une solution d' H_2SO_4 5M. Le TNT est réduit à 0,2V. Le pic de réduction observé en voltamétrie cyclique ne peut pas être utilisé comme signal de détection. On utilise un pic d'oxydation observé à 0,7V, le courant d'oxydation est proportionnel à la concentration en TNT. C'est ce courant d'oxydation qui sert de signal de détection. Le courant d'oxydation est toutefois plus faible que le courant de réduction. Le TNT tout comme le DNT peut être détecté dans un échantillon solide jusqu'à des concentrations de l'ordre de 1mg/kg. Une mesure complète comprenant le prélèvement de terre prend 5 minutes.⁴⁸

Une amélioration des dispositifs a permis de détecter directement les nitroaromatiques en phase gaz. Un fil d'or de 25 μm entouré d'un cercle d'or servent respectivement de contre électrode et d'électrode de référence. Ces deux dernières sont mouillées par un film d'électrolyte support (H_2SO_4 5M). L'échantillon de TNT est placé à 10 cm de la cellule électrochimique. Le TNT est réduit à 120mV / ECS. Le courant de réduction est proportionnel à la concentration de TNT en solution. Les détections sont effectuées à 10 cm au dessus d'un échantillon de TNT et permettent de détecter des traces de l'ordre de 5 ppb^v.⁴⁹

2.7.3 Détecteurs thermo-redox

Cette technologie est basée sur la détection électrochimique des groupes NO_2 libérés lors de la décomposition thermique de molécules d'explosifs. L'échantillon d'air contenant des traces d'explosifs, lorsqu'il est pyrolysé, libère des NO_2 qui sont détectés selon une technique brevetée par Intelligent Detection System (EVD 3000). Cette technique ne permet pas de différencier les structures d'explosifs. Cet appareil ne présente donc pas un fort taux de sélectivité.

^a ppm en masse



EVD3000® (Scintrex Trace Corp.)
20,7k€ / 23k\$ 3kg Tps réponse < 1 min

Figure 9 : Principaux détecteurs thermo-redox d'explosifs

2.8 Détection d'explosifs - Capteurs conductimétriques

Les capteurs conductimétriques sont des dispositifs pour lesquels le signal mesuré indique un changement d'impédance. Nous distinguerons deux sous-familles différant par le matériau sensible. Dans un cas, il s'agit d'oxydes métalliques fonctionnant à une température relativement élevée, dans l'autre, il s'agit de matériaux organiques π -conjugués. A côté de cela, quelques publications font état d'autres méthodes conductimétriques pour la détection d'explosifs qui ne seront pas approfondies ici.

2.8.1 Capteurs conductimétriques : Oxydes métalliques (TiO_2 , SnO_2 , WO_3 , etc.)

L'adsorption de gaz sur un solide va modifier la répartition des charges à la surface de celui-ci. Sur un semi-conducteur, l'action du gaz peut être considérée comme la création de charges de surface et induire la formation d'une zone de charge d'espace pour contrecarrer l'accumulation des charges à la surface. Ces variations peuvent être lues de différentes manières suivant la conception des systèmes. A l'heure actuelle, les capteurs commercialisés à base de semi-conducteurs sont essentiellement des oxydes métalliques où la détection de gaz se fait à travers les variations de conductance (ou de résistance) électrique en fonction de la température lorsque le capteur est exposé à un gaz. La modulation de la conductivité électrique de certains oxydes métalliques a été mise en évidence pour la première fois en 1953 par Brattain et Bardeen⁵⁰ lors d'une étude sur les propriétés de surface du germanium. Il faudra attendre 1962 pour que Seiyama (société Figaro Engineering Inc.^a) montre que les variations de résistance électrique d'un film d'oxyde de zinc (ZnO) permettent de détecter des gaz réducteurs et que Taguchi propose le premier capteur de gaz à base d'une céramique poreuse de dioxyde d'étain (SnO_2).⁵¹ La Société Figaro a commencé à commercialiser une première génération de détecteur de gaz à partir de 1968 et continue de croître depuis près de quarante ans.

De très nombreux matériaux semi-conducteurs ont ensuite été étudiés pour la réalisation de détecteurs de gaz. Les oxydes métalliques constituent certainement la grande majorité des

^a www.figaro.co.jp

études réalisées depuis une vingtaine d'années. Cela va des oxydes simples, tels que NiO, ZnO, MgO, SnO₂, TiO₂, Fe₂O₃, V₂O₅, WO₃..., jusqu'aux composés à structures complexes comme certains oxydes ternaires, les perovskites, les matériaux piézoélectriques (titanates ...).^{52,53,54}

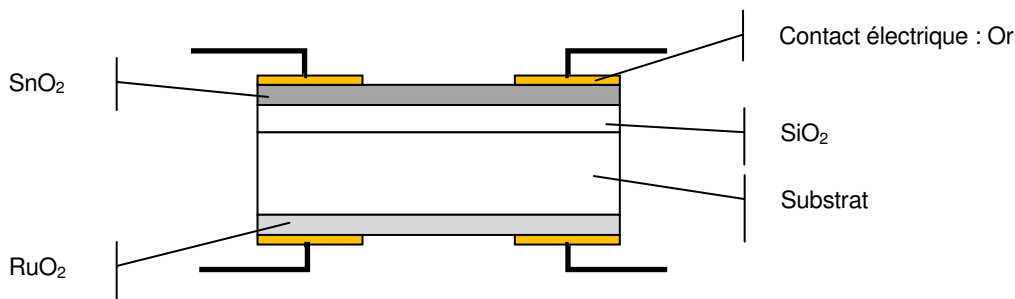


Figure 10 : Capteur de gaz en couche mince de type SnO₂

La Figure 10 représente un capteur de type SnO₂ dans lequel la couche sensible de SnO₂ dopé est déposée sur une couche de SiO₂ isolante. Une couche mince de RuO₂ permet de chauffer le dispositif par effet Joule afin de travailler à la température adéquate pour détecter le gaz recherché. Les contacts électriques en or sont déposés sur les couches de SnO₂ et de RuO₂. La résistance électrique du SnO₂ est mesurée entre les deux électrodes d'or.

Le temps de réponse de ce type de capteur varie entre quelques secondes et quelques minutes, pour une température de fonctionnement de 350 °C environ. Les principaux gaz détectés sont CO, CH₄, H₂S et la famille des oxydes d'azote NO_x. En ce qui concerne la détection d'explosifs, les oxydes d'azote issus de la pyrolyse sont suivis par les variations de résistance d'un oxyde posté en aval de la conversion pyrolytique. Des exemples de détection indirecte ont été décrits avec des oxydes d'étain (SnO₂) notamment par le groupe de Comini⁵⁵ ou à l'aide de couches minces de α-Fe₂O₃-In₂O₃ (Fe:In 9:1) par le groupe d'Ivanovskaya⁵⁶. La limite de détection est de l'ordre du ppm^v à quelques ppb^v suivant le gaz et le matériau utilisé. Les principaux inconvénients, comme souvent, sont leur faible sélectivité, leur conductivité dépendante de l'humidité et de la pression partielle d'oxygène, et leur mauvaise stabilité dans le temps.

Des systèmes multicapteurs présentant plusieurs dispositifs de ce type ont déjà été commercialisés notamment par les sociétés Figaro^{TM a} et Alpha-MOS^{TM b}.

^a <http://www.figarosensor.com/>

^b www.alpha-mos.com/

2.8.2 Capteurs conductimétriques : matériaux organiques π -conjugués

Le dispositif est le plus souvent composé de deux électrodes interdigitées recouvertes du matériau sensible semi-conducteur qui permet de relier électriquement les électrodes. Le principe général est proche de celui des capteurs conductimétriques à oxydes métalliques. Des systèmes multicapteurs présentant plusieurs dispositifs de ce type ont déjà été commercialisés notamment par les sociétés Cyrano SciencesTM (Smith Group) et Advistor TechnologyTM (détection de fuite sur les gazoducs) en utilisant des matériaux sensibles de type polymère. Au cours des exemples suivants, le principe du dispositif reste globalement le même, seuls les matériaux sensibles changent.

Des particules de noir de charbon ont été recouvertes d'un polymère organique et déposées en couches minces sur des pistes métalliques. Ce dispositif simple montre des variations de résistance lors de l'adsorption d'espèces gazeuses. Les variations de résistance sont dues au gonflement produit par l'adsorption de vapeurs sur le matériau polymère et qui ainsi modifient la concentration effective des particules de charbon conductrices. Avec une approche multi-capteur, en utilisant plusieurs matériaux polymères, il est possible de récupérer un signal caractéristique correspondant à un analyte particulier. Les polymères les plus souvent utilisés sont le polystyrène, polysulfone, polyvinylbutyl, polycaprolactone, polyvinylacétate, polyméthylméthacrylate, *etc.* Chaque polymère donne une réponse spécifique pour un analyte particulier et en utilisant plusieurs matériaux sensibles, il devient possible de développer une approche multi-capteur en améliorant la sélectivité. Il est ainsi possible de distinguer entre eux le TNT, le DNT, le DNB ainsi que le toluène. Les limites de détection pour le DNT sont de l'ordre de la dizaine de ppb^v.^{57,23}

Des transistors à effets de champs (FET^a) basés sur des matériaux organiques π -conjugués (polythiophènes) en couche mince sont utilisés pour la détection de DNB et de TNT. Lorsque les vapeurs de nitroaromatiques s'adsorbent sur la couche sensible, la conductivité de la couche mince augmente et change les caractéristiques électriques du transistor. L'utilisation des propriétés d'amplification du transistor représente un avantage majeur par rapport aux techniques conventionnelles basées sur les variations de conductivité des polymères.⁵⁸

L'utilisation de nanotubes de carbone monoparois en tant que condensateur appliqués à la détection de nitroaromatiques présente un réel intérêt. Ce domaine de recherche est en expansion actuellement, il est fortement probable que le développement de dispositifs de ce type apparaissent rapidement. Snow et son équipe ont montré que la capacité des nanotubes monoparois était très sensible à une large famille d'espèces chimiques à l'état gazeux. Le mécanisme de transduction est régi par une adsorption rapide et faible en énergie. Dans le cas de traces de gaz à détecter, les adsorbats moléculaires sont polarisés par les champs

^a Field Effect Transistor

électriques en bordure de la paroi du nanotube. C'est cela qui crée une augmentation de la capacité du condensateur. Cet effet est utilisé par Snow pour développer un capteur chimique utilisant un nanotube recouvert d'une monocouche d'un matériau sélectif chimiquement qui permet un gain de la sélectivité dans la réponse. Ces capteurs sont décrits comme étant rapides, très sensibles et complètement réversibles. Ces dispositifs donnent des réponses pour de nombreux solvants ainsi que pour le DNT.⁵⁹

Des matériaux de type polymère π -conjugués ont été décrits et revendiqués par le CEA Le Ripault pour des applications de détection de composés nitrés en utilisant le principe des capteurs conductimétriques.⁶⁰

2.9 Détection d'explosifs - Transducteurs piézo-électriques

La piézoélectricité^a (1880, Pierre et Paul-Jacques Curie)⁶¹ est la propriété que possèdent certains matériaux, tels le quartz, de se polariser électriquement sous l'action d'une force mécanique (effet direct) et, réciproquement, de se déformer lorsqu'on leur applique un champ électrique (effet inverse). Dans des cristaux piézoélectriques au repos, les charges électriques atomiques sont séparées, mais symétriquement distribuées. Le cristal reste donc électriquement neutre. Quand une pression est appliquée, l'asymétrie de la distribution des charges génère une tension. Les premières applications remontent à la première guerre mondiale pour la détection sous-marine grâce à des ondes ultrasonores (SONAR – Paul Langevin) et le premier résonateur remonte à 1920. Bien que faiblement piézoélectrique, le quartz possède de bonnes caractéristiques mécaniques qui en font un matériau utilisé dans les capteurs ainsi qu'en horlogerie. Les premières utilisations pour réaliser des capteurs remontent à 1950.⁶² La transduction piézoélectrique présente de nombreux avantages surtout au niveau du type de grandeur mesurée (masse en général) et en ce qui concerne sa sensibilité qui peut atteindre des valeurs de l'ordre de la dizaine de picogrammes.⁶³

Nous distinguerons deux types de transducteurs piézoélectriques, les dispositifs à ondes de volume d'une part et les dispositifs à ondes de surface d'autre part. Nous rattacherons à cette dernière catégorie les microleviers qui rendent compte des variations de masse lors de l'adsorption de gaz par mesure d'une déflexion mécanique.

2.9.1 Microbalance à quartz (MBQ)

La microbalance à quartz est le transducteur le plus connu et le plus utilisé. Ces dispositifs à ondes de volume sont le plus souvent des solides piézoélectriques, de géométrie variable et simple (disques ou plaques rectangulaires) dont les résonances électromécaniques

^a Littéralement « *pression électricité* », du grec *piezo* : *presser*

sont excitées par une tension alternative. En général, celle-ci est appliquée à une paire d'électrodes métalliques déposées en couches minces sur le matériau. Une interaction au niveau de la surface du transducteur va entraîner une modification des caractéristiques de celui-ci, par exemple sa fréquence de résonance. Selon la coupe du cristal par rapport aux axes cristallographiques et selon l'orientation du champ électrique, différents types de vibrations peuvent apparaître : flexion, élongation, compression d'épaisseur, cisaillement d'épaisseur. Ce dernier mode est le plus utilisé pour les microbalances à quartz car le quartz utilisé provient généralement d'une coupe AT du cristal.

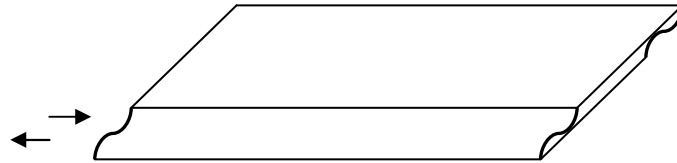


Figure 11 : vibration en cisaillement d'épaisseur

La méthode de mesure la plus utilisée consiste à placer le résonateur dans un circuit oscillant. Le principe consiste à entretenir des oscillations au sein du cristal en se plaçant autour de sa résonance. Le signal actif correspond alors à la fréquence de résonance du transducteur piézoélectrique. Un fréquencemètre permet de suivre l'évolution de celle-ci en fonction des différentes interactions qui surviennent à la surface du transducteur. La réponse obtenue est globale, c'est-à-dire qu'il est impossible de discriminer les différents effets qui peuvent agir sur cette fréquence. Il faut noter que même si la détection est principalement gravimétrique, d'autres paramètres comme la variation de viscosité ou de densité du film sensible entrent en ligne de compte. En revanche, la fréquence n'est que très peu sensible aux variations de certains paramètres physiques comme la température et la pression. L'influence d'un ajout de matière, à la surface du quartz, sur la fréquence d'un résonateur piézoélectrique est connue depuis fort longtemps. Cette observation avait été faite par les utilisateurs des systèmes R.F. pour modifier les fréquences d'émission. Ce n'est que dans les années 1950 qu'une première théorie fût établie par Sauerbrey.⁶²

La relation de Sauerbrey pour les films rigides relie une fréquence d'oscillation à une variation de masse en surface du quartz.

$$\Delta F = \frac{1}{\rho_m k_f} f_0^2 \frac{\Delta m}{A}$$

où f_0 est la fréquence nominale d'oscillation du quartz, k_f est une constante caractéristique de la fréquence d'oscillation d'une microbalance particulière, Δm est l'augmentation de masse à la surface du film sensible, ΔF la variation de fréquence du quartz qui en résulte, ρ_m est la densité du film sensible déposé sur le substrat et A est l'aire de la section correspondante.

L'inconvénient de la microbalance à quartz est principalement sa sensibilité limitée car les fréquences nominales des quartz utilisés sont comprises entre 3 et 20 MHz.

Un capteur chimique de gaz peut être réalisé en déposant une couche mince sélective à un analyte particulier sur le quartz. Ce mode de transduction permet de tester et de développer tous les matériaux présentant une bonne affinité vis-à-vis de l'espèce à détecter à la seule condition qu'il soit déposable en film sur le quartz. La limite de détection, typiquement de quelques ppm^v, varie suivant le gaz et le matériau utilisé pour la couche sensible. La microbalance apparaît comme un outil qui permet de traduire une variation de masse en variation de fréquence puis en signal électrique. Nous disposons ainsi d'un capteur de très faible coût et facilement miniaturisable.

Depuis quelques années, les matériaux sensibles aux nitroaromatiques déposés sur les microbalances ont été fortement étudiés. Ainsi, la détection de nitrobenzène dans la gamme de 2 à 10 ppm^v a été effectuée grâce à des films sensibles comportant des fonctions amines.⁶⁴ La chimie des complexes hôte-invité a également été mise à profit pour la détection des nitroaromatiques. La première étude a été effectuée avec le hexaépoxyoctacosahydro[12]cyclacène et montre qu'une détection est possible sélectivement avec le nitrotoluène.⁶⁵ Les cavitands ont également fait l'objet d'intérêt pour la détection sélective du nitrobenzène par rapport à d'autres dérivés aromatiques.⁶⁶ En ce qui concerne les matériaux polymères, des polyéthylène glycol (Carbowax 1000)^{67,64} et des polysiloxanes⁶⁸ ont montré des résultats intéressants concernant la détection de nitrotoluène. Des dendrimères de type polyphénylène permettent également de détecter le nitrobenzène.⁶⁹

Par ailleurs, des phtalocyanines de cuivre, qui sont connues pour être de bons adsorbants de nombreux composés, donnent de relativement bonnes sensibilités vis-à-vis du nitrobenzène. Une réponse de 5,4 kHz est observée pour 421 ppm^v de nitrobenzène à un débit de 2,7 L/h pendant 20 minutes à 25 °C. La réponse limite de 10 Hz est observée pour une concentration de 0,78 ppm^v dans les mêmes conditions. Les sélectivités observées sont néanmoins faibles.⁷⁰

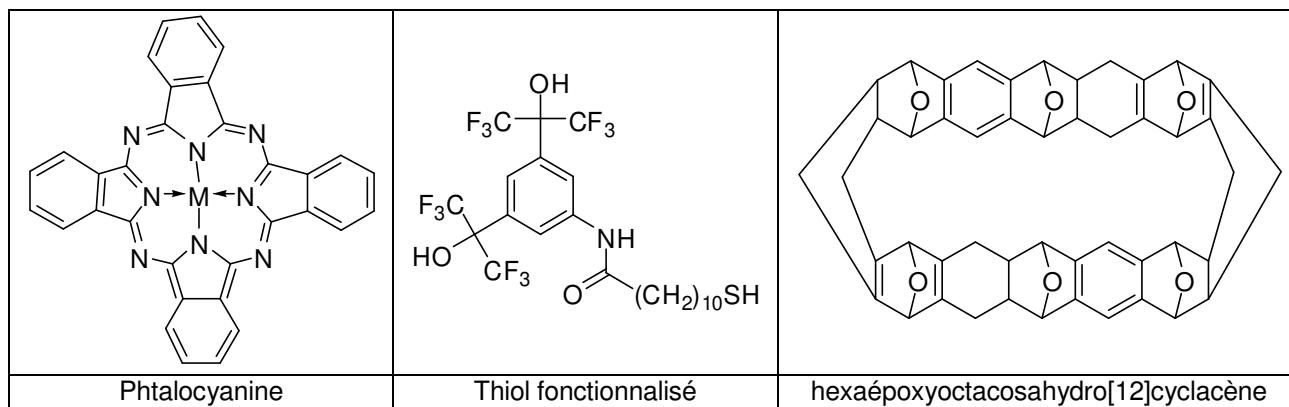


Figure 12 : Quelques matériaux sensibles utilisés sur les dispositifs MBQ

Il est fait état dans la littérature de chromatographie en phase gazeuse couplée avec une microbalance à quartz pour quantifier le nitrobenzène et le nitrotoluène dans un mélange de gaz. La technique GC-QCM constitue ainsi une alternative bien moins chère à la GC-MS

pour suivre les traces de nitroaromatiques dans un gaz.⁷¹ Cette même équipe a également présenté des détecteurs QCM indirects qui suivent les oxydes d'azote issus de la pyrolyse des nitroaromatiques. Le matériau sensible est une phthalocyanine de cuivre.⁷²

Le CEA Le Ripault a testé des matériaux polymères de type polysiloxane qui permettent de détecter le dinitrotoluène et le trinitrotoluène à des concentrations proches de leur pression de vapeur. Plusieurs prototypes ont été ainsi développés montrant ainsi qu'il était possible de proposer, à l'aide de la microbalance à quartz, des détecteurs portables à faibles coûts et présentant des caractéristiques de sensibilité, de sélectivité et de stabilité dans le temps tout à fait remarquables. Le CEA Le Ripault a également développé des thiols^{73,74} et des métalloporphyrines⁷⁵ qui permettent également de détecter sélectivement des nitroaromatiques. Une approche multi-capteur a été développée avec comme combinaison de matériaux sensibles des calixarènes, du poly(pentiptycène), des phthalocyanines et des porphyrines.⁷⁶



Figure 13 : Présentation de quelques dispositifs à microbalance à quartz portables développés au CEA

2.9.2 Ondes acoustiques de surface (SAW)

Les dispositifs à ondes acoustiques de surface figurent parmi les transducteurs les plus prometteurs car les fréquences nominales d'utilisation de ces systèmes sont bien supérieures à celles des microbalances à quartz (souvent >100 MHz). Ainsi, des sensibilités en masse *a priori* plus importantes sont obtenues même si la composante massique n'est pas la seule à provoquer un changement de fréquence. Le principe repose ici sur la propagation d'une onde à la surface du matériau sensible. Ces dispositifs fonctionnent avec des électrodes interdigitées mises au point par White et Voltmer⁷⁷ en 1965 pour générer et détecter, par effet piézoélectrique, des ondes de surface. Le dispositif typique est constitué d'un matériau piézoélectrique sur lequel sont déposées deux paires d'électrodes interdigitées, l'une pour la génération des ondes et l'autre pour leur détection après propagation. En appliquant une tension aux bornes des électrodes, l'entrée du transducteur convertit le signal électrique en une onde acoustique, qui se propage à travers le substrat jusqu'à la sortie du transducteur où l'onde est reconvertie en signal électrique.

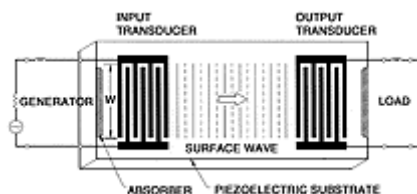


Figure 14 : Configuration typique d'un dispositif à ondes de surface

En raison de la technologie planaire utilisée pour leur mise en œuvre, ce type de dispositif est généralement appelé dispositif à ondes de surface. Les ondes de surface sont issues de déformations mécaniques à l'interface d'un solide et sont guidées à la surface de propagation par confinement de leur énergie élastique. Selon la polarisation, on peut distinguer plusieurs types d'ondes mais la plus étudiée est l'onde de Rayleigh qui peut être excitée facilement par des électrodes interdigitées. La polarisation de cette onde est elliptique car elle possède généralement deux composantes de déplacement : normale et parallèle à la surface de propagation. Ces déplacements s'atténuent à une profondeur de quelques longueurs d'ondes. Dans certaines conditions particulières de symétrie, il est possible d'exciter des ondes de surface de polarisation transversale (déplacement parallèle à la surface et perpendiculaire à la direction de propagation). Ces ondes sont connues sous le nom d'ondes de Love dans le cas d'un substrat formé de deux matériaux.

Le signal des SAW peut être suivi en termes d'amplitude, de fréquence ou de déphasage. Les détecteurs à SAW ont fait l'objet de beaucoup d'attention en tant que capteurs chimiques de gaz et particulièrement pour la détection d'explosifs car ces détecteurs peuvent être conçus pour répondre sélectivement à certaines espèces chimiques. Des couches minces sélectives peuvent être déposées à la surface du substrat qui sert de guide d'onde. L'adsorption d'espèces chimiques sur la couche sensible modifie la vitesse de propagation de l'onde, ce qui peut être suivi par un signal électrique. En choisissant un film sensible qui adsorbe sélectivement les nitroaromatiques, il est possible de détecter ces derniers.²³ La détection des nitroaromatiques par les dispositifs SAW a été effectuée avec des couches minces polymères de polysiloxanes⁷⁸, de carbowax⁷⁹ ou de cyclodextrines⁸⁰.

De nombreux polysiloxanes ont été testés et ont montré qu'ils adsorbaient préférentiellement les vapeurs de nitroaromatiques à des vapeurs d'interférents comme l'eau et des solvants organiques (octane et toluène). Un polymère siloxane de type SXPHFA (Figure 16 A) a montré une forte sensibilité au nitrobenzène ainsi qu'au DNT.⁷⁸ L'incorporation de substituants hexafluoroisopropanol (HFIP) permet d'augmenter l'affinité du polymère pour les nitroaromatiques. Les substituants nitro du cycle aromatique sont des sites riches en électrons (paires d'électrons libres sur les oxygènes) et les motifs HFIP donnent lieu à des groupements donneurs de liaisons H à caractère acide avec une orientation spatiale hors du plan du cycle aromatique.

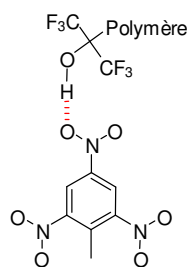


Figure 15 : Liaison hydrogène du groupe hexafluoroisopropanol du polymère chémosélectif vers le 2,4,6-trinitrotoluène

Cette interaction de type liaison H est observée par spectroscopie IR.⁸¹ Comme les paires d'électrons libres des motifs HFIP ne sont pas basiques, l'eau qui comporte deux atomes d'hydrogène acides ne se fixe pas favorablement. C'est pourquoi le problème de l'humidité ambiante est fortement limité dans ce cas contrairement à beaucoup d'autres capteurs. Un signal réversible est observé avec le DNT pour une exposition à 400 ppb de DNT, la variation de fréquence étant de 8,5 kHz entre le début et la fin de l'exposition. Par extrapolation, la limite de détection est estimée à 235 ppb^v.

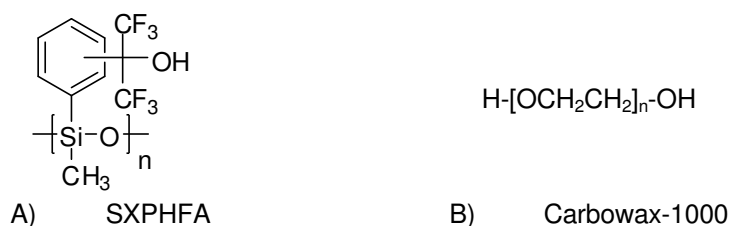


Figure 16 : Matériaux sensibles utilisés comme revêtement pour dispositifs SAW

Le Carbowax-1000 (Figure 16 B) est un polymère organique de la famille des polyéthylèneglycols, qui a été testé sur un dispositif SAW pour la détection de nitroaromatiques.⁷⁹ Des couches minces (10µm) ont été préparées par dépôt à la goutte. Le solvant utilisé lors du dépôt joue un rôle important pour donner des films lisses. Les hydrogènes terminaux de ce matériau sont des donneurs de liaison H et peuvent interagir avec les sites basiques accepteurs de liaisons H (oxygènes des substituants nitro) des noyaux aromatiques. Ces films sensibles sont stables jusqu'à 225°C et adsorbent de façon réversible les nitroaromatiques. Un dispositif SAW ayant comme film sensible le Carbowax 1000 (10µm) montre en une minute d'exposition à 3 L/h de DNT un changement de fréquence de 130Hz pour 117 ppb^v de DNT, 158Hz pour 253 ppb^v et 168 Hz pour 301ppb^v. Le changement de fréquence a une réponse linéaire de l'ordre de 0,2 Hz.ppb⁻¹.

Une autre stratégie consiste à utiliser un film sensible de polymère à l'intérieur duquel se trouvent des cavités hôtes. Les cyclodextrines ont une géométrie particulière qui leur permet d'accueillir des espèces invitées. La fonctionnalisation des cyclodextrines permet de donner un caractère plus hydrophobe à sa cavité et ainsi de favoriser les interactions avec les espèces de même nature. Les cyclodextrines fonctionnalisées par des noyaux aromatiques

triméthylbenzyles riches en électrons adsorbent sélectivement les molécules polaires telles que les nitroaromatiques, par rapport aux hydrocarbures apolaires.⁸⁰ Afin de déposer uniformément un film contenant ces molécules hôtes, les auteurs déposent un film de poly(méthylhydro)siloxane qu'ils soumettent à une réaction d'hydrosilylation pour greffer les cyclodextrines fonctionnalisées par un motif vinyl. Cette méthode donne des films lisses de 30 μm d'épaisseur. Le dispositif recouvert du film sensible donne une réponse de 75Hz sous 2 ppb^v de 2-nitrotoluène. En comparaison, le même dispositif SAW recouvert d'une couche de polysiloxane non greffé ne donne pas de réponse sous exposition à 600 ppb^v de 2-nitrotoluène. La réponse est également réversible et reproductible. Une exposition de 60 secondes à des vapeurs de DNT ou de TNT donne une réponse de 100 Hz. La vitesse de désorption lente des nitroaromatiques peut expliquer la plus grande sensibilité pour ces espèces vis-à-vis de l'eau, de l'octane ou du toluène. De plus, il est possible de développer une approche multi-capteur en utilisant plusieurs dispositifs SAW fonctionnalisés par des cyclodextrines.

Des dispositifs commerciaux basés sur les SAW ont été commercialisés sous le nom HAZMATCAD™ Plus pour la détection d'agents de guerre chimique et de nitroaromatiques notamment.

2.9.3 Microleviers

Deux principes de fonctionnement des capteurs basés sur des microleviers – *microcantilever*– sont identifiés dans la littérature.

Le premier est assimilable à celui de la microbalance à quartz où le levier est en résonance et où sa fréquence de résonance est enregistrée en fonction de l'environnement gazeux du capteur. Lorsque le gaz à identifier est présent, il s'adsorbera sur la couche sensible et induira une modification de la fréquence propre de résonance du microlevier.

Le second repose sur la déflexion du levier induite par la présence d'un gaz. Celle-ci va être reliée à la masse de gaz qui s'adsorbera en surface du matériau sensible déposé sur le microlevier. Le laboratoire IXL de Bordeaux a développé de nombreux capteurs basés sur les dispositifs SAW et microleviers où sont étudiés les principes physiques qui régissent ces dispositifs.

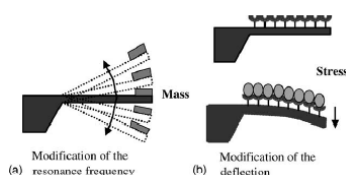


Figure 17 : Deux Principes de fonctionnement des microleviers⁸²

Des plateformes Micro-Electro-Mécaniques – *MEMs* – basées sur des microleviers ont été utilisées pour développer des capteurs extrêmement sensibles de traces d'explosifs dans l'air. Une approche consiste à utiliser un microlevier comportant une couche mince sélective chimiquement sur laquelle s'adsorberont préférentiellement les traces d'explosifs et qui donnera une variation de fréquence de résonance. Cette variation de fréquence de résonance est due à une augmentation de masse issue de l'adsorption du gaz. Une autre approche ne nécessite pas de revêtement particulier, la détection est effectuée par la déflagration de molécules d'explosifs adsorbée en chauffant rapidement le microlevier.⁸³ La déflagration impose une déflexion au microlevier à cause de l'énergie libérée alors qu'une diminution de la fréquence de résonance du microlevier est causée par la perte de masse. Des détections jusqu'à 50 pg de TNT ont été réalisées par cette technique.⁸⁴

Les dimensions classiques de ces microleviers sont de 50 à 200 µm de longueur pour 10 à 40 µm de largeur et de 0,3 à 2 µm d'épaisseur. La masse du microlevier est de quelques nanogrammes. Tout comme les MBQ et les dispositifs SAW, les capteurs à microlevier n'offrent pas intrinsèquement de sélectivité chimique. Cette sélectivité peut être atteinte en utilisant un revêtement chimiquement sélectif qui apportera cette propriété au capteur. Nous avons vu précédemment que de nombreux matériaux ont été développés pour la détection de nitroaromatiques pour les dispositifs MBQ et SAW. De tels matériaux sont applicables sur des capteurs à microlevier. Des revêtements de type polymère SXFA-[poly(1-(4-hydroxy-4-trifluorométhyl-5,5,5,-trifluoro)pent-1-ényl)méthylsiloxane] ont permis d'atteindre des sensibilités jusqu'à 300 ppt de DNT en 5 secondes d'exposition, la réponse étant réversible et le capteur utilisable pendant une année.⁸⁵

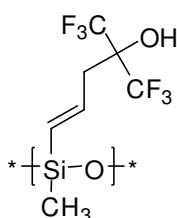


Figure 18 : polymère SXFA-[poly(1-(4-hydroxy-4-trifluorométhyl-5,5,5,-trifluoro)pent-1-ényl)méthylsiloxane]

2.10 Détection d'explosifs - Biocapteurs : Détection immunochimique

Les biocapteurs sont opérationnels dans un milieu liquide et par conséquent ils conviennent particulièrement bien pour la détection de traces de nitroaromatiques dans les eaux souillées. Nous avons souhaité nous écarter ici de notre sujet qui est la détection des traces de nitroaromatiques dans l'air pour montrer tout l'intérêt que peuvent représenter les techniques fluorimétriques pour la détection. Nous appliquerons éventuellement les méthodes

utilisées et notamment les technologies optiques fluorimétriques à notre problématique de détection de traces de vapeurs de nitroaromatiques.

Les biocapteurs sont des dispositifs d'analyse chimique intégrant un système biologique de reconnaissance moléculaire (enzyme immobilisée, anticorps, récepteurs membranaires, bactéries ...) et un système physique transformant cette information chimique en information électrique (transducteur électrochimique, thermique, photométrique, piézoélectrique ...). La majorité des biocapteurs utilisent des enzymes ou des anticorps immobilisés à la surface du transducteur comme système de reconnaissance biologique. L'immobilisation doit être judicieusement contrôlée afin d'assurer une orientation uniforme des sites récepteurs. L'interaction avec un antigène est spécifique et peut-être amplifiée à l'aide de marqueurs fluorescents ou enzymatiques.⁸⁶

La sélectivité des réactions enzymatiques a été mise à profit dans un capteur bioluminescent permettant d'atteindre des limites de détection de 5 µg/L pour le TNT et le RDX.⁸⁷

Dans le cas des capteurs immunochimiques, les complexes immuns antigène-anticorps sont formés pour des protéines contenant la cible, c'est-à-dire la molécule d'explosif. Quand une substance se lie à un anticorps, une modification des propriétés physiques (absorption, fluorescence) a lieu et par conséquent, il devient possible d'identifier l'espèce recherchée. Il est également possible de développer une approche de type interaction compétitive, où l'explosif à détecter, entre en compétition avec un analogue marqué lié à l'anticorps.

■ Formation d'un complexe immun simple

La société Biosensor Application AB^a, qui a développé la technologie BioSens®, propose un système basé sur des capteurs piézoélectriques capable de détecter la présence de drogues (cocaïne, cannabinoïdes, amphétamines, ...) et d'explosifs (TNT, DNT, PETN, ...). Le principe de ces capteurs repose sur la fonctionnalisation de la surface de microbalances à quartz par des anticorps monoclonaux sélectifs de l'espèce à détecter.

■ Immunoanalyse compétitive

La méthode ELISA est un dosage immunoenzymatique sur support solide – *Enzyme-Linked ImmunoSorbent Assay* –. Cette méthode est basée sur la spécificité d'un anticorps pour l'analyte et le complexe immun résultant. Les matériaux (billes de polystyrène le plus souvent) contenant les anticorps ont préalablement été traités avec un analogue d'explosif sur lequel un marqueur a été greffé (Figure 19). Ce composé est libéré vers la solution lorsque l'explosif entre en interaction compétitive avec l'anticorps et la libération de ce composé

^a www.biosensor.se/

marqué peut être suivie de différentes manières (fluorescence, FRET^a, ...). Le développement principal pour les applications liées à la détection d'explosifs est de produire des anticorps spécifiques à l'analyte afin de maximiser la spécificité et la sensibilité pour chaque composé cible. Les capteurs immunochimiques ont des limites de détection extrêmement faibles pouvant aller jusqu'au ng/L pour le TNT.³³ Plusieurs dosages du type ELISA ont été développés pour le TNT, le TNB et le DNT en utilisant des anticorps polyclonaux de lapins.⁸⁸

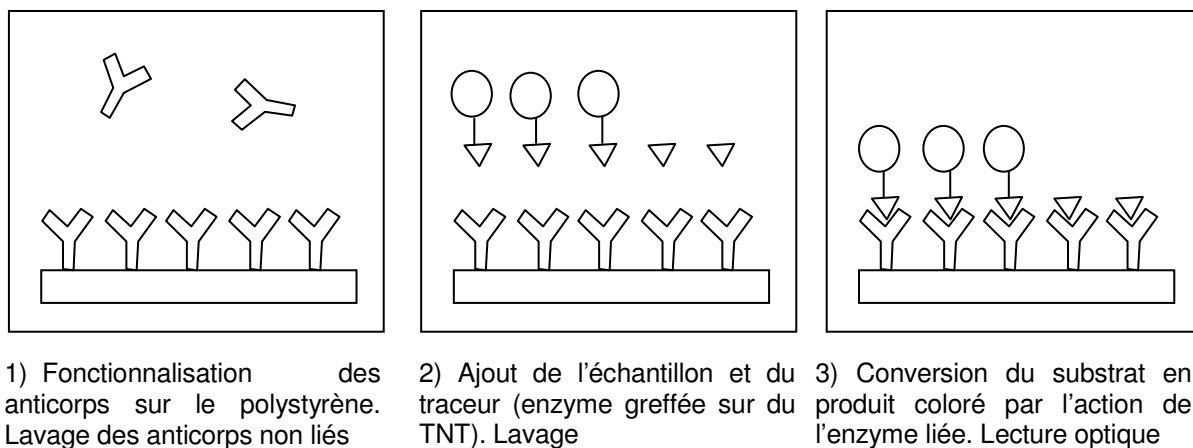


Figure 19 : Schéma de principe d'ELISA⁸⁸

D'autres méthodes analogues existent et se différencient par l'analogue TNT marqué. Dans le cas d'ELISA, il s'agit d'une enzyme, mais il peut s'agir dans d'autres cas de marqueurs fluorescents qui peuvent donner lieu à une augmentation ou une diminution de fluorescence selon la conception du système. Des transductions différentes peuvent également être envisagées (transduction gravimétrique, plasmon de surface ...).

Des dispositifs basés sur le principe des immunoanalyses compétitives par fluorescence ont été développés par différents groupes. Shriver-Lake a développé des biocapteurs adaptés pour les détections sur le terrain en greffant les anticorps sur la surface de fibres optiques. Ces fibres optiques permettent d'effectuer des détections immunologiques par suivi d'une onde évanescente parcourant la fibre. Les biocapteurs à fibre optique fournissent une méthode fonctionnant sur le terrain pour détecter la présence d'explosifs dans les eaux souterraines. Le TNT et le RDX peuvent être détectés à des concentrations de l'ordre de 5 µg/l en moins de 20 minutes.^{89,90}

Des nanoparticules de ZnS – *quantum dot* – conjuguées à des fragments d'anticorps et basées sur le Transfert d'Energie par Résonance de type Förster – *FRET* – ont permis de développer de nouvelles méthodes de détection du TNT en milieu aqueux. Les analogues de TNT marqués permettent d'inhiber la fluorescence des nanoparticules selon un mécanisme de

^a Fluorescence Resonance Energy Transfer – il s'agit d'un transfert d'énergie par résonance de type Förster

type FRET induit par la proximité. Lorsque la concentration en TNT augmente, une interaction compétitive libère l'analogue et donne lieu à une apparition de fluorescence – *Turn-on* –.⁹¹

Le groupe de Matsumoto a également utilisé ces anticorps pour la détection de TNT en développant des biocapteurs à résonance de plasmon de surface.⁹² Liedberg utilise deux systèmes de transduction en temps réel pour les immunoanalyses compétitives sur des biopuces (la résonance à plasmon de surface et la microbalance à quartz en solution).⁹³

2.11 Détection d'explosifs - Capteurs optiques

Depuis le début du XX^{ème} siècle, les techniques spectroscopiques pour l'analyse chimique ont été développées et utilisées massivement. Les capteurs chimiques basés sur ces techniques présentent un attrait considérable actuellement. Plusieurs études complètes des capteurs optiques ont été publiées récemment et font aujourd'hui référence.^{94,95,96,97} L'essor de ces dispositifs est à rapprocher de la croissance spectaculaire qu'ont connu les études menées pour les télécommunications par fibre optique. L'amélioration au cours des vingt dernières années des performances des fibres optiques et des composants d'extrémité offre des solutions intéressantes pour la détection d'espèces chimiques.

Comme tous les capteurs, les capteurs optiques ne dérogent pas à la règle, ils doivent être sélectifs, réversibles et donner une réponse en temps réel. Dans la partie sensible du capteur, l'information chimique est transformée sous forme d'énergie qui peut être mesurée par le transducteur. La partie de transduction est un dispositif capable de transformer l'énergie comportant l'information chimique (présence ou non de l'analyte) en un signal analytique utile. Les capteurs chimiques optiques présentent l'avantage d'être miniaturisables et la disposition des composants optiques, au sein d'un dispositif, est modulable. L'emploi de fibres optiques permet de déporter la mesure afin de l'effectuer dans un environnement soit difficile à atteindre, soit un lieu dont les caractéristiques sont impropres à la présence de l'utilisateur (analyses *in vivo*, biopsie, température extrême, radiations, atmosphère non respirable...). De plus, le signal optique n'est pas sujet à des interférences électromagnétiques et par conséquent ne crée pas de bruit électronique. Cependant, les capteurs optiques présentent quelques inconvénients dont leur sensibilité à la lumière ambiante et le fait qu'ils ne sont pas toujours directement sensibles à l'espèce à analyser.

Nous définirons dans un premier temps les technologies courantes utilisées dans les capteurs optiques, puis nous nous attarderons sur la spectroscopie d'absorption UV-Visible et d'émission de fluorescence. Enfin, nous présenterons une large gamme de matériaux sensibles aux nitroaromatiques utilisée dans les capteurs optiques. Nous décrirons leurs caractéristiques en termes de détection.

2.11.1 Technologies utilisées pour les capteurs optiques

Deux cas de figure peuvent être identifiés dans les capteurs optiques. Soit les propriétés intrinsèques de l'analyte sont mesurées et suivies directement, soit un indicateur ou un marqueur est utilisé pour mettre en évidence une interaction avec l'analyte dont les propriétés intrinsèques peuvent être difficiles à suivre. Il est ainsi possible de remonter directement à la présence de l'analyte.

2.11.1.1 Les capteurs spectroscopiques directs (ou physiques).

Aucune réaction chimique n'a lieu entre la surface du guide d'onde ou de la fibre et l'analyte à détecter. Par conséquent, aucun indicateur chimique n'est utilisé, les propriétés intrinsèques de l'analyte sont mesurées directement à travers le guide d'onde. Celui-ci sépare le lieu de la détection de l'instrument de mesure (source, détecteur, filtre spectral, etc.). Plusieurs géométries ont été développées pour produire des capteurs optiques. Ils ont été exploités sur toutes les techniques spectroscopiques, de l'absorption à l'émission de lumière et de la dispersion Raman au suivi des durées de vies, le tout sur une plage spectrale allant de l'infrarouge à l'ultra-violet. Actuellement, la spectroscopie à onde évanescente ainsi que la résonance de plasmon de surface peuvent être effectuées sur de tels dispositifs.⁹⁴

2.11.1.2 Les capteurs chimiques indirects (ou optodes).

Un revêtement chimique sélectif de l'analyte recouvre une partie de la fibre optique ou du guide d'onde. La modification des propriétés du matériau sensible (fluorescence, absorption, ...) permet une détection indirecte de l'analyte. De très nombreuses configurations de capteurs existent. Cette appellation recouvre l'ensemble des capteurs optiques qui nécessitent l'usage d'indicateurs, de sondes, de (bio)molécules marquées, ou d'interactions chimiques provoquant une modification d'absorbance, de luminescence ou autre, entre l'analyte et le composé sensible. Le terme optode est également rencontré pour définir cette famille de dispositifs.⁹⁴

2.11.1.3 Dispositifs de mesure

Les capteurs à fibre optique occupent une part essentielle dans les technologies photoniques. Des dispositifs à fibre optique et des guides d'onde à géométrie planaire sont rencontrés. Les transducteurs se répartissent en plusieurs catégories selon leur mode de fonctionnement (spectroscopique, réfractométrique, à ondes évanescentes, à mesure d'absorbance ou de luminescence, à plasmon de surface ...).⁹⁸

- **Capteurs réfractométriques**

La plupart des capteurs réfractométriques sont développés pour mesurer des concentrations en analytes. L'indice de réfraction d'une solution contenant un seul analyte permet une mesure directe de la concentration. Si la solution contient plusieurs espèces chimiques à des concentrations inconnues, il est nécessaire d'utiliser un matériau sensible sélectif (formation de complexes, ...) qui donnera une réponse concernant seulement l'analyte

visé. Ce matériau sensible est immobilisé à la surface du guide d'onde ou de la fibre optique.⁹⁴ Le principe des capteurs réfractométriques repose sur la modification de l'indice d'une substance organique, en général un polymère qui joue le rôle de gaine optique, par la présence de l'analyte. Cette modification d'indice conduit à une variation des conditions de propagation de la lumière dans le guide.

- **Capteurs à onde évanescente**

La spectroscopie à onde évanescente est une des méthodes de détection utilisée dans la classe des capteurs à fibres optiques. L'amplitude de l'onde évanescente décroît exponentiellement avec la distance à l'interface. Ces capteurs utilisent la partie non négligeable de l'intensité lumineuse qui se propage dans la gaine du guide optique. Le milieu extérieur peut interagir avec l'onde lumineuse quand il est absorbant ou lorsqu'il est fluorescent. La présence d'une substance chimiquement sélective dont les propriétés optiques sont modifiées par la présence de l'analyte favorise la détection indirecte par onde évanescente.

- **Capteurs à modification de cœur**

Dans un capteur à modification de cœur, l'analyte interagit directement avec le cœur de la fibre. Celui-ci est réalisé en rendant poreux sur une faible longueur, le matériau dont est formé le cœur de la fibre. Dans ce matériau, une substance sensible à l'analyte est immobilisée par un traitement adéquat. L'intérêt de ce genre de capteur est que le signal lumineux est très élevé car la majeure partie de la lumière est confinée dans le cœur. En revanche, la diffusion du gaz dans le cœur est plus lente que dans la gaine des capteurs à onde évanescente. Ces capteurs sont donc caractérisés par une bonne sensibilité et par un temps de réponse relativement long.

- **Capteurs à plasmon de surface**

Cette technique largement développée dans les biocapteurs est une méthode de mesure de la liaison d'un ligand sur un récepteur greffé, piégé ou adsorbé sur une couche mince métallique. Le plasmon de surface est une onde à décroissance exponentielle des deux côtés de l'interface séparant un métal noble d'un milieu diélectrique sans pertes (milieu biologique par exemple). L'adsorption de molécules sur l'interface va modifier les caractéristiques de l'onde tant au niveau de sa phase que de son amplitude. Une fine couche métallique d'une dizaine de nanomètres est déposée sur la base d'un prisme de haut indice optique. Cette configuration, utilisée dans de nombreux biocapteurs, permet d'exciter un plasmon de surface à l'interface du métal et du milieu extérieur à l'aide d'une lumière monochromatique.

Les capteurs colorimétriques et fluorimétriques feront l'objet des parties suivantes.

2.11.2 Principe des capteurs basés sur la spectroscopie d'absorption

Chaque molécule, selon sa structure absorbera préférentiellement les radiations à certaines longueurs d'ondes. Ainsi un spectre d'absorption présentera un certain nombre de bandes d'absorption correspondant aux groupes fonctionnels présents dans la molécule. La spectroscopie UV-Vis est une des plus utilisées pour identifier les systèmes conjugués qui ont tendance à présenter de fortes absorbances.

L'absorption d'un photon d'énergie appropriée (domaine UV-Visible) fait passer une molécule de l'état fondamental à un état électronique excité. Une telle transition correspond au déplacement d'un électron dans une orbitale vacante d'énergie supérieure. Les transitions les plus courantes dans les composés organiques sont celles faisant intervenir les électrons π , σ et n ainsi que les transitions faisant intervenir des électrons issus d'un transfert de charge.

Dans un état excité, deux niveaux électroniques sont à demi-remplis. Une telle configuration électronique, associée à une énergie élevée, rend la molécule instable et très réactive. La conséquence la plus importante de cette réactivité des états excités est que la molécule tendra à libérer son énergie excédentaire soit par émission d'un photon soit de façon non radiative par dissipation thermique (vibrations, collisions, ...). En spectroscopie d'absorption et de fluorescence des composés organiques, deux orbitales importantes sont à considérer : les orbitales moléculaires occupées de plus haute énergie (HOMO)^a et les orbitales moléculaires inoccupées de plus basse énergie (LUMO)^b (ces dénominations sont relatives à l'état fondamental).

- **Les transitions $\sigma \rightarrow \sigma^*$**

Un électron d'une orbitale liante σ peut être excité dans l'orbitale correspondante anti-liante σ^* grâce à un apport d'énergie nécessaire important. Généralement, les transitions de ce type, hautement énergétiques, ne sont pas observées dans les spectres classiques d'absorption UV-Vis (200-800 nm).

- **Les transitions $n \rightarrow \sigma^*$**

Les composés saturés contenant des atomes avec des doublets d'électrons libres peuvent donner lieu à des transitions $n \rightarrow \sigma^*$. Ces transitions peuvent être initiées par irradiation lumineuse (150-250 nm). Le nombre de groupes fonctionnels donnant lieu à des transitions $n \rightarrow \sigma^*$ est limité.

^a Highest Occupied Molecular Orbitals

^b Lowest Unoccupied Molecular Orbitals

Les transitions $n \rightarrow \pi^*$ et $\pi \rightarrow \pi^*$

La spectroscopie d'absorption UV-Vis des composés organiques repose majoritairement sur les transitions des doublets d'électrons libres n , ou des électrons liants π vers les orbitales anti-liantes π^* . Les bandes correspondantes se trouvent dans la zone 200 à 800 nm. Ces transitions requièrent des groupes fonctionnels insaturés possédant des électrons π dans la molécule. Les coefficients d'absorption molaire ϵ pour les transitions $n \rightarrow \pi^*$ sont relativement faibles (dans la gamme 10 à 100 L.mol⁻¹.cm⁻¹). Les transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ donnent en revanche des coefficients d'absorption molaire entre 1000 et 10000 L.mol⁻¹.cm⁻¹.

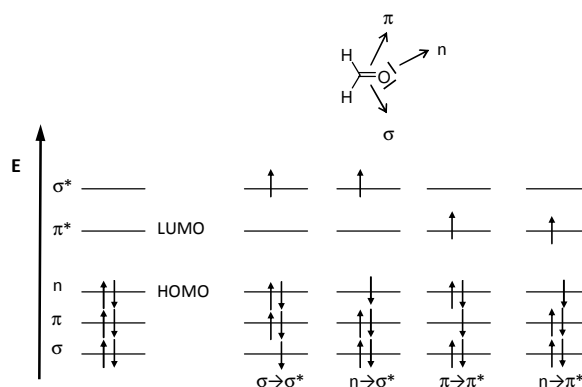


Figure 20 : Niveaux d'énergie des orbitales moléculaires dans le formaldéhyde et diverses transitions électroniques possibles.

Les chimistes organiciens parlent de transition HOMO-LUMO où un des deux électrons du doublet de la HOMO migre vers la LUMO pour donner une espèce excitée comportant deux niveaux à moitié remplis. Cette excitation est extrêmement rapide (de l'ordre de 10⁻¹⁵s). Au cours de la création des états excités, on observera que selon l'énergie absorbée, différents états excités peuvent être obtenus. De plus, les spins des deux électrons non-appariés résultant de l'excitation peuvent être orientés parallèlement ou en sens opposés, ce qui définit deux états excités distincts. A quelques exceptions près, ces deux états excités de plus faible énergie sont à l'origine de toute la luminescence et de la photochimie. Ces états ne diffèrent que par la configuration du spin des électrons célibataires. L'état résultant normalement de l'absorption d'un photon comporte des électrons célibataires de spin opposés de telle sorte que le nombre quantique total de spin reste égal à zéro. Les multiplicités des états excité et fondamental étant égales à un, ces deux états sont appelés *singulets*. Une molécule dans un état singulet peut subir une conversion vers un état dans lequel le spin de l'électron impliqué a changé ; dans ces conditions les états excités possèdent des spins orientés dans le même sens. Le nombre quantique total de spin est égal à un et la multiplicité est de trois. Cet état est appelé *triplet*. Deux états différant par la seule orientation relative de leurs électrons célibataires ont des énergies distinctes. Ceci est dû à une différence dans l'énergie d'interaction des deux électrons considérés. Conformément à la règle de Hünd, un état triplet est d'énergie plus basse que l'état singulet correspondant.

L'absorbance d'une solution augmente avec l'atténuation du faisceau. Elle exprime l'efficacité avec laquelle une molécule absorbe la lumière dans un solvant donné. L'absorbance est directement proportionnelle au parcours optique et à la concentration de l'espèce absorbant les radiations UV-Visible. La relation de Beer-Lambert établit :

$$A_\lambda = \varepsilon_\lambda l c = \log \frac{I_\lambda^0}{I_\lambda}$$
 où ε_λ est le coefficient apparent d'absorption linéique molaire ($\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$), l est le trajet optique (cm) et c la concentration en espèce absorbant (L.mol^{-1}), I_λ^0 et I_λ sont respectivement les intensités lumineuses des faisceaux incident et transmis.

Il existe une règle de sélection majeure pour les transitions d'absorption. Les transitions entre états de multiplicités différentes sont interdites ce qui signifie que ces transitions ont une probabilité d'occurrence très faible, ce qui se traduit par des coefficients d'absorption molaires faibles.

Le principe de Frank-Condon établit qu'une transition électronique se produit sans changement des positions des noyaux dans l'entité moléculaire et son environnement. A température ordinaire, la plupart des molécules sont dans l'état vibrationnel le plus bas de l'état fondamental d'après la distribution de Boltzmann. En plus de la transition électronique « pure » appelée transition 0-0, il existe plusieurs transitions vibroniques dont les intensités dépendent de la position relative et de la forme des courbes d'énergie potentielles.

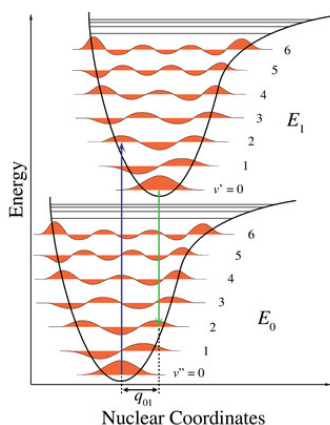


Figure 21 : Principe de Franck-Condon. Diagramme énergétique dans lequel les transitions électroniques sont si rapides comparées aux mouvements atomiques que les niveaux vibrationnels sont favorisés lorsqu'ils correspondent à un changement minimal des coordonnées du noyau. Les puits de potentiels montrent que les transitions préférentielles sont celles $v'' = 0$ et $v' = 2$.

A notre connaissance, nous n'avons pas rencontré de capteurs chimiques de nitroaromatiques basés sur l'absorption de lumière. L'apparition de complexes de transfert de charge entre nitroaromatiques et noyaux riches ne permet pas de faire de la détection colorimétrique. Néanmoins la spectroscopie UV-Visible sera très utilisée dans la suite de cette thèse pour évaluer les interactions polymères sensibles / nitroaromatiques en solution.

2.11.3 Principe des capteurs basés sur la fluorescence

La polyvalence des capteurs chimiques basés sur la fluorescence prend son origine à partir du large nombre de paramètres qui peuvent être ajustés pour optimiser le signal utile de détection. Des problèmes analytiques complexes peuvent même être dépassés en contrôlant les longueurs d'onde d'excitation et d'émission, la fenêtre de temps de collection du signal, et la polarisation des faisceaux d'excitation et d'émission. De plus, de nombreuses possibilités permettent de moduler les propriétés photophysiques d'un fluorophore, telles que l'introduction de processus de transfert d'énergie, de proton ou d'électron, la présence d'effets dus à des atomes lourds ou bien des changements de densité électronique. Dans la plupart des cas, l'intensité de luminescence représente le signal suivi pour parvenir à une détection. Mais depuis quelques années, d'autres propriétés telles que la durée de vie de l'état excité et l'anisotropie de fluorescence ont été utilisées comme paramètres de suivi car elles sont moins affectées par l'environnement et les conditions expérimentales.

Les capteurs optiques basés sur le suivi de l'intensité de fluorescence sont sujets à des phénomènes de dérive à cause de la source lumineuse et du détecteur, des interférences avec la lumière ambiante, de la photodégradation et du relargage (lixiviation) du luminophore de la couche sensible vers le milieu extérieur. Ces inconvénients sont éliminés si la durée de vie de l'état excité τ du fluorophore est utilisée à la place de l'intensité de fluorescence. Le paramètre τ représente le réciproque de la constante de vitesse (premier ordre) de la chute d'émission qui suit une excitation brève du luminophore par un flash de lumière. La durée de vie de fluorescence est couramment calculée en ajustant la courbe de diminution de l'émission à l'équation suivante :

$$I_t = I_0 e^{-t/\tau} \quad \text{où } I_0 \text{ est l'amplitude (intensité de fluorescence à la fin du flash d'excitation brève).}$$

Une alternative consiste à faire une intégration graphique pour retrouver τ .

Les techniques fluorimétriques et particulièrement le suivi de la variation d'intensité de fluorescence est une technique de transduction simple et facilement accessible qui permet d'atteindre des niveaux de sensibilité et de sélectivité plus élevés qu'avec les autres techniques de détection vues jusqu'à présent. Par conséquent, elle est particulièrement prometteuse pour la détection d'explosifs.

2.11.3.1 Généralités sur la fluorescence

Les importants développements de la fluorescence sont apparus au milieu du XX^{ème} siècle, bien plus tard que pour la spectroscopie d'absorption. Cette dernière est utilisable pour une large gamme de composés tandis que la fluorescence ne peut s'adresser qu'aux espèces luminescentes dont le nombre est plus limité. De plus, dans le passé, la très forte sensibilité de la spectroscopie de fluorescence était plutôt un défaut qu'un avantage à cause des sources

d'interférences importantes. L'influence de la source lumineuse, de la disposition des éléments d'optique ainsi que du détecteur de photons sur la mesure de la luminescence ajoutée à l'absence d'étalons, explique le fait que cette technique ne se soit développée que tardivement. Depuis l'arrivée des sources de lumière puissantes et des détecteurs de photons sensibles et peu coûteux, cette technique a pris un essor considérable. La fluorescence est actuellement une des techniques les plus populaires pour l'analyse chimique et biochimique ainsi que pour les capteurs optiques.

La *luminescence* est définie comme l'émission d'un photon par une espèce à partir d'un état électroniquement excité. Le *diagramme de Jablonski* est utile pour visualiser les diverses transitions possibles entre états électroniques excités et fondamentaux.

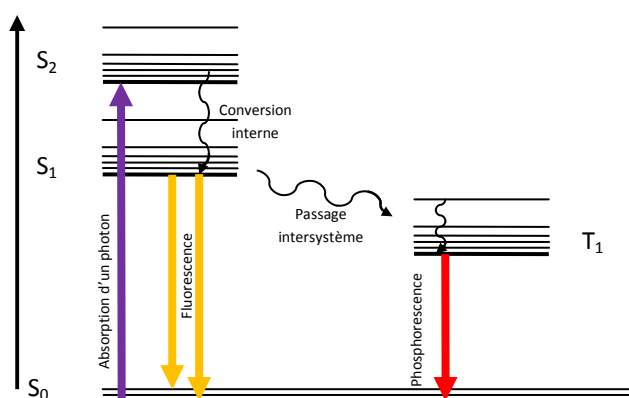


Figure 22 : Diagramme de Jablonski

Le premier état singulet S₁ peut être produit à partir d'une molécule à l'état fondamental par l'absorption de lumière suffisamment énergétique. L'état singulet S₁ dispose d'une durée de vie de 10⁻¹⁰ à 10⁻⁷s. Une molécule à l'état excité peut revenir à l'état fondamental sans émettre de fluorescence, en dispersant son énergie excédentaire sous la forme de quanta de vibrations. Cette relaxation vers l'état fondamental est une transition non radiative. L'émission de photons accompagnant la relaxation S₁→S₀ est appelée *fluorescence*. Dans une molécule, les atomes peuvent vibrer ou entrer en rotation. Ces vibrations et rotations ont également des niveaux énergétiques discrets qui peuvent donner des bandes vibrationnelles et rotationnelles larges et non structurées au-dessus de chaque niveau électronique. Chaque état électronique est constitué d'une suite presque continue de niveaux vibrationnels et rotationnels. La *règle de Kasha* stipule que les molécules dans des états excités supérieurs se désactivent vers l'état excité de même multiplicité le plus bas sans donner de luminescence (*conversion interne*). Les états supérieurs sont énergétiquement plus proches entre eux que ne le sont les états excités et fondamentaux. Ces niveaux interagissant entre-eux sont dits couplés. C'est ce couplage qui induit une relaxation très rapide (10⁻¹³ à 10⁻¹¹s) vers le premier état singulet excité. En conséquence, les caractéristiques d'émission ne dépendent pas de la longueur d'onde d'excitation. Le spectre de fluorescence est situé à des longueurs d'onde plus grandes que le spectre d'absorption en raison de la perte d'énergie par relaxation vibrationnelle et

rotationnelle dans l'état excité. L'écart entre le maximum de la bande d'absorption et le maximum de fluorescence est appelé *déplacement de Stokes* (exprimé en cm^{-1} ou également en nm).

Il est important de souligner que l'émission d'un photon est un processus aussi rapide que l'absorption d'un photon ($\approx 10^{-15}\text{s}$). Cependant, des molécules excitées résident dans l'état S_1 pendant un certain temps avant d'émettre un photon ou de se désexciter par d'autres voies (conversion interne, passage intersystème). Ainsi, après excitation d'une population de molécules par une impulsion lumineuse extrêmement brève, l'intensité de fluorescence décroît exponentiellement avec un temps caractéristique reflétant le temps de séjour moyen (ou durée de vie) des molécules dans l'état excité S_1 .

Un autre procédé de désactivation consiste pour la molécule, en sa conversion vers l'état triplet. Ce phénomène est appelé *croisement inter-système* (CIS). Il est associé à l'inversion du spin de l'un des électrons célibataires à l'état excité. Deux évolutions peuvent survenir à partir de cet état triplet : une transition radiative vers l'état fondamental appelée *phosphorescence* ou des transitions non radiatives. La durée de vie de la phosphorescence est beaucoup plus longue que celle de la fluorescence (environ 10^{-6}s en solution à température ambiante). La différence de durée de vie entre fluorescence et phosphorescence est liée à la configuration de spin relative à chacun des deux états impliqués dans la transition radiative. La phosphorescence se produit entre états de multiplicités différentes, de triplet à singulet. Cette transition est dite *interdite* et a une faible probabilité de se produire. Comme le niveau énergétique de l'état triplet est inférieur à celui du singulet correspondant, la phosphorescence apparaît à une longueur d'onde plus grande que la fluorescence : on dit qu'elle est déplacée vers le rouge.

Le rendement quantique de fluorescence ϕ_F est la fraction de molécules excitées qui retournent à l'état fondamental S_0 avec émission de photons par fluorescence. En d'autres termes, le rendement quantique de fluorescence est le rapport du nombre de photons émis (sur toute la durée du déclin de l'émission) par le nombre de photons absorbés.

2.11.3.2 Capteurs basés sur la fluorescence

Les capteurs chimiques fluorescents occupent de nos jours une place majeure parmi les dispositifs optiques en raison de leur forte sensibilité rapportée à cette spectroscopie. En effet, un simple photon suffit parfois pour quantifier la luminescence alors que pour détecter une variation d'absorbance, il faut mesurer une différence d'intensité lumineuse entre deux faisceaux. De plus, ces capteurs permettent de donner une bonne sélectivité basée sur les processus photo- ou chimi-luminescents.

Il est possible de mesurer la fluorescence intrinsèque de l'analyte cible ou de développer des capteurs basés sur la variation de fluorescence d'un indicateur coloré. Dans ce dernier cas,

la molécule sensible peut être déposée en couche mince (polymère, dépôt par procédé SolGel, ...) et placée à l'extrémité ou dans le champ évanescent d'une fibre optique ou d'un guide d'onde pour l'exciter.

Contrairement à de nombreuses affirmations, un signal d'apparition de fluorescence n'est pas toujours plus facile à détecter qu'un signal d'extinction. Tant que le bruit de fond du signal électronique de fluorescence ne fluctue pas fortement avec l'intensité du signal, un signal d'apparition de fluorescence est seulement plus facile à observer si le nouveau signal est mesuré sur un signal de base très faible sans aucun photon parce que la détection n'est pas un simple rapport de signaux. Cependant, lorsqu'il existe un signal de base de fluorescence non nul comme c'est souvent le cas, il n'y a pas d'avantage en termes de sensibilité d'une augmentation de fluorescence plutôt que d'une inhibition de fluorescence. Pour la détection de traces dans des environnements complexes (polluants multiples, humidité, ...), la détection par la voie d'apparition de fluorescence présente un avantage en sélectivité, puisque la plupart des interférents causent habituellement des faux positifs par une inhibition accidentelle. Une augmentation de fluorescence causée par des interférents est improbable. Dans le cas de capteurs pour la détection d'ultratraces, les mécanismes d'inhibition de couches minces avec le plus haut niveau de dimensionnalité pour la diffusion d'exciton^a sont les plus appropriés. Pour des détections moins sensibles dans lesquelles la concentration de l'analyte peut être supérieure, un système de détection basé sur une apparition de fluorescence peut être bénéfique.

La relation entre la concentration d'un luminophore (porteur de luminescence) en solution et son intensité d'émission est la suivante lorsque le milieu est suffisamment dilué :

$$I_L = \phi_L I_0 K \varepsilon_\lambda l c$$

où ϕ_L est le rendement quantique de luminescence, I_0 est l'intensité de la lumière excitante, K est un paramètre instrumental, ε_λ est le coefficient d'extinction molaire du luminophore, l est le parcours optique et c est la concentration du luminophore.

Une telle relation permet de comprendre les problèmes potentiels que l'on peut rencontrer dans le cadre de la conception et du développement de capteurs optiques basés sur des matériaux polymères luminescents. Afin d'augmenter la vitesse de la réponse du capteur lors du transfert de l'analyte du milieu extérieur vers la phase sensible, il est nécessaire que le luminophore soit immobilisé dans une couche très mince (inférieure au micromètre). Ainsi un faible l détermine un faible I_L , mais il peut-être augmenté en utilisant un luminophore possédant un fort ϕ_L (le plus proche de 1). Ces deux paramètres sont intrinsèques au luminophore et ne peuvent donc pas être choisis facilement par l'utilisateur. Par conséquent, une forte quantité de luminophores (taux de greffage important) ainsi qu'une

^a Exciton : pseudo particule quantique qui peut se propager dans le matériau

source lumineuse puissante sont souvent utilisées. Cependant, une forte intensité de lumière excitatrice localisée sur une petite surface (en particulier pour les fibres optiques) cause du photoblanchiment au luminophore et donc crée une diminution significative de l'intensité d'émission. Le problème devient plus complexe si l'on prend en compte le fait que le support solide donne lieu à une dispersion importante de la lumière incidente (en comparaison aux mesures en solution faites dans la direction normale par rapport à la lumière incidente). Plus la longueur d'onde d'émission est proche de la longueur d'onde d'excitation (déplacement de Stokes faible), plus la contribution de la dispersion de lumière par rapport au signal de base de fluorescence est importante. De plus, avec des faibles déplacements de Stokes, la lumière émise par les fluorophores peut être partiellement réabsorbée dans le milieu. Ainsi la gamme dynamique du capteur se rétrécit. En conséquence, les chercheurs préfèrent développer des matériaux luminescents avec un fort déplacement de Stokes.

L'intensité de fluorescence d'un fluorophore peut diminuer en présence d'un analyte particulier à cause d'un processus appelé inhibition de luminescence – *quenching* –. Les principaux processus photophysiques intermoléculaires qui sont responsables d'une voie supplémentaire de désexcitation sont présentés. Il est intéressant de remarquer que la plupart d'entre eux implique un transfert rapide d'un donneur vers un accepteur : transfert de proton, d'électron ou d'énergie. Les caractéristiques de la fluorescence (durée de vie et / ou rendement quantique de fluorescence) du matériau sensible M^* sont affectés par la présence de l'inhibiteur Q du fait de la compétition entre la désexcitation intrinsèque et ces processus intermoléculaires. L'analyse des phénomènes observés fournit de précieuses informations sur l'environnement de la molécule fluorescente qualitativement ou mieux quantitativement si une analyse cinétique peut être faite sur la base d'un modèle cinétique des processus compétitifs.

Tableau 5 : Processus photophysiques pouvant donner lieu à des désexcitations⁹⁹

Processus photophysique	$M^* + Q \rightarrow$ produits	Donneur	Accepteur
Collision avec un atome lourd (I, Br, ...) ou un composé paramagnétique (O_2 , NO, ...)	$M^* + Q \rightarrow M + Q + \text{chaleur}$		
Transfert d'électron	$D^* + A \rightarrow D^{\bullet+} + A^{\bullet-}$ $A^* + D \rightarrow A^{\bullet+} + D^{\bullet-}$	D^* D	A A^*
Formation d'excimère	$M^* + M \rightarrow D^* (MM)^*$		
Formation d'exciplexe	$D^* + A \rightarrow (DA)^*$ $A^* + D \rightarrow (DA)^*$	D^* D	A A^*
Transfert de proton	$AH^* + B \rightarrow A^* + BH^+$ $B^* + AH \rightarrow BH^{*+} + A^-$	AH^* AH	B B^*
Transfert d'énergie	$D^* + A \rightarrow D + A^*$ $M^* + M \rightarrow M + M^*$	D^* M^*	A M

Le nouveau processus photochimique, qui n'apparaît pas en l'absence de l'inhibiteur, est choisi pour être réversible afin de permettre un suivi continu du milieu à étudier :

- les désactivations biomoléculaires photoredox rendent à la fin les réactifs originaux dans leur état fondamental grâce à un transfert d'électrons rapide en retour

- les transferts d'énergie photoinduits rendent le fluorophore dans son état fondamental et l'inhibiteur (à durée de vie courte) à l'état excité

Bien évidemment, chaque fluorophore ne donne pas lieu à toutes les voies de désexcitation citées précédemment. L'ingénierie moléculaire permet la préparation de fluorophores avec les potentiels redox appropriés (à l'état excité), les spectres d'émission, ou les groupes fonctionnels sensibles au pH pour détecter l'espèce recherchée par un processus d'inhibition particulier. L'inhibition de fluorescence du matériau sensible par l'analyte ou par un intermédiaire sensible à l'analyte est une des méthodes les plus largement utilisées pour développer des capteurs chimiques optiques.

Les processus d'inhibition de fluorescence peuvent être analysés par les relations de Stern-Volmer dans lesquelles I_0 est l'intensité de fluorescence en l'absence de d'inhibiteur, I est l'intensité de fluorescence pour une concentration d'inhibiteur $[Q]$, τ_0 est la durée de vie sans inhibiteur et τ la durée de vie à une concentration $[Q]$. K_{sv} est la constante de Stern-Volmer. Cette constante est le produit de la durée de vie de l'état excité sans inhibiteur τ_0 par la constante bimoléculaire de vitesse d'inhibition k_q . Ainsi, un état excité à durée de vie longue et un processus photochimique rapide (contrôlé par la diffusion et non chimiquement) donne la plus grande sensibilité analytique.^{99,100}

$$I_0/I = (1 + K_{sv}[Q])$$

$$\tau_0/\tau = (1 + k_q\tau_0[Q])$$

L'inhibition de fluorescence peut-être dynamique, si le processus photochimique est le résultat de collisions entre le luminophore photoexcité et l'inhibiteur ou alors statique lorsque le luminophore et l'inhibiteur forment un complexe à l'état fondamental. Une relation linéaire entre $[Q]$ et I_0/I implique une inhibition purement statique ou purement dynamique. Une méthode pour déterminer si l'inhibition est statique ou dynamique est de déterminer la dépendance de la durée de vie sur la concentration en inhibiteur. Lorsque l'inhibiteur n'est pas lié au fluorophore, la voie de désactivation additionnelle (inhibition diffusionnelle) raccourcit la durée de vie observée du fluorophore selon la relation suivante :

$$\tau = (k_r + k_{nr} + k_q[Q])^{-1}$$

avec k_r la constante de vitesse pour la désexcitation radiative (fluorescence), k_{nr} la constante de vitesse globale de désexcitation non radiative et k_q est la constante bimoléculaire d'inhibition de fluorescence. Dans le cas de l'inhibition statique, un fluorophore lié à un inhibiteur est dans un état noir non émissif. Les fluorophores non liés montrent leur durée de vie naturelle et la pente I_0/I vs $[Q]$ fournit une constante de liaison.

2.11.4 Matériaux utilisés pour les capteurs optiques

Trois revues extrêmement bien référencées ont été publiées par les groupes de Swager^{101,119} et de Trogler²³ au cours des dernières années sur la détection d'explosifs en utilisant notamment des composés organiques fluorescents.

Les polymères conjugués fluorescents organiques et inorganiques ainsi que les agrégats supramoléculaires ont été étudiés pour la détection d'explosifs nitroaromatiques en solution et en phase gaz. Les limites de détection sont le plus souvent de l'ordre du ppb^v avec des extrapolations en ppt^v. La plupart du temps, l'inhibition de fluorescence suit un mécanisme de transfert d'électron photoinduit basé sur des interactions donneur-accepteur. Les analytes pauvres en électrons, tels que les nitroaromatiques, jouent le rôle d'accepteur d'électron pour les électrons photoexcités du matériau sensible.

Il existe différentes méthodes pour améliorer la sensibilité des matériaux sensibles vis-à-vis des nitroaromatiques par inhibition de fluorescence. Il est possible d'agir sur :

- la structure électronique des matériaux par ingénierie moléculaire afin de faciliter le transfert d'électrons photoinduits et d'augmenter la durée de vie de fluorescence
- l'organisation spatiale du matériau par ingénierie supramoléculaire pour augmenter la porosité, la diffusion des analytes et la migration d'exciton au sein du matériau

2.11.4.1 Molécules, structures finies et constructions supramoléculaires

▪ Molécules fluorescentes

Le composé 5-diméthylamino-1-naphtalène-sulfonyl (*dansyle*) (Figure 23 a) fonctionnalisé de façon covalente en monocouche sur verre ($\lambda_{\text{ex}}=340$ nm ; $\lambda_{\text{em}}=510$ nm) est utilisé pour détecter des nitroaromatiques par inhibition statique de fluorescence en milieu aqueux. Le mécanisme a été étudié par des mesures de durée de vie de fluorescence et il a été montré que l'inhibition est statique et peut être causée par un transfert d'électron du fluorophore vers le nitroaromatique. Cela révèle qu'un complexe non-fluorescent est formé entre l'inhibiteur et le fluorophore greffé sur la surface du substrat.^{102,103} Xavier Le Guevel au CEA Le Ripault a développé des revêtements sol-gel sur lesquels le fluorophore dansyle a été greffé et déposé sur des substrats par trempage. Les études de détection de nitroaromatiques en atmosphère gazeuse ont été effectuées par suivi de l'intensité de fluorescence (inhibition) et par microbalance à quartz lors d'expositions dynamiques à 100 ppb^v de DNT avec un débit de 20 L/h.¹⁰⁴

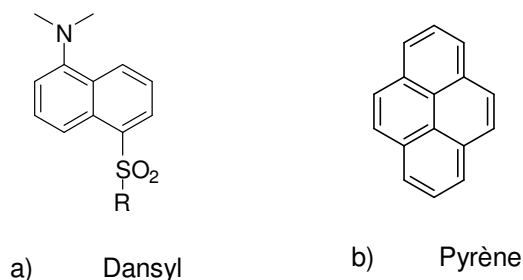


Figure 23 : Molécules à structure finie pour la détection des nitroaromatiques par inhibition de fluorescence

A la sortie d'une colonne HPLC qui permet de séparer différents constituants d'un mélange de composés nitrés, une solution contenant du pyrène (Figure 23 b) (λ_{ex} =325 nm ; λ_{em} =374 nm) est mélangée à l'éluat puis une mesure de l'émission de fluorescence permet d'identifier sélectivement la présence de nitroaromatiques (selon un mécanisme dynamique d'inhibition).¹⁰⁵

Du benzo[k]fluoranthène dispersé (Figure 24 a) (λ_{ex} =308 nm ; λ_{em} =435 nm) en couche mince dans une matrice de poly(vinyl alcool) permet la détection de nitroaromatiques en solution par inhibition de fluorescence.¹⁰⁶

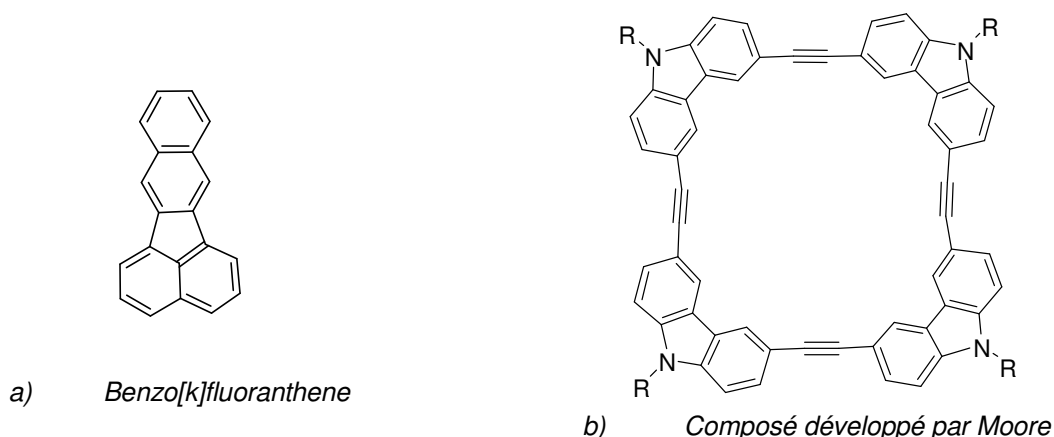


Figure 24 : Molécules à structure finie pour la détection des nitroaromatiques par inhibition de fluorescence

Moore *et al.*¹⁰⁷ ont développé une nouvelle approche supramoléculaire pour la détection de nitroaromatiques par inhibition de fluorescence. Le film sensible est composé de nanofibrilles formées par un empilement gouverné par des interactions π - π , d'un tetracycle arylène-éthynylène comportant des carbazoles (en couche mince λ_{ex} =345 nm ; λ_{em} =410 nm ; ϕ_F =0,19) (Figure 24 b). L'introduction de carbazole renforce le caractère donneur d'électron et donc l'efficacité de l'inhibition de fluorescence. Le mécanisme d'inhibition de fluorescence est un transfert d'électrons photoinduit du fluorophore vers le nitroaromatique. Cette structure fibrillaire permet d'une part la diffusion tridimensionnelle de l'exciton sur de grandes zones et également une bonne diffusion des analytes dans le matériau. Ces deux aspects font de ce matériau un candidat très intéressant pour la détection de DNT ou de TNT. Un film de 90 nm

d'épaisseur est inhibé à 80% en trente secondes sous exposition à une pression de vapeur statique de 100 ppb^v de DNT. De plus, la sensibilité de ce matériau est moins dépendante de l'épaisseur contrairement aux matériaux développés par Swager qui nécessitent d'être déposés en films très fins (2,5 nm). La fluorescence réapparaît après un traitement du film à des vapeurs d'hydrazine^a (140 ppm).

■ **Nanoparticules (quantum dots)**

Trogler *et al.*¹⁰⁸ ont décrit l'utilisation de films nanoporeux de silicium pour la détection de nitroaromatiques dans l'air. La photoluminescence de ces films est inhibée selon un mécanisme de transfert d'électron. La sensibilité limite est de l'ordre du ppb^v pour le DNT. Afin de discriminer les solvants tels que le benzène, une méthode indirecte de détection permet d'oxyder catalytiquement le flux gazeux et seuls les oxydes d'azote produits inhibent la fluorescence du matériau sensible. Cette méthode indirecte qui garantit une bonne sélectivité est moins sensible que la détection directe des nitroaromatiques.

Ce groupe a également décrit l'utilisation de nanoparticules composées d'oligo(tétraphényl)silole (Figure 25) préparées par la précipitation dans l'eau d'une solution organique contenant l'oligomère. Ces nanoparticules sont sensibles aux nitroaromatiques (TNT) et la détection peut être suivie selon un mécanisme d'inhibition de fluorescence statique en solution aqueuse. Les nanoparticules sont jusqu'à 4 fois plus sensibles que les oligomères qui les constituent lorsqu'ils sont dissous en solution.¹⁰⁹

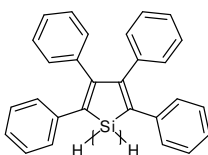


Figure 25 : oligo(tétraphényl)silole

Des nanocristaux de silicium ($\lambda_{\text{ex}}=355$ nm ; $\lambda_{\text{em}}=640$ nm) ont été étudiés dans le cadre de la détection des nitroaromatiques par inhibition de fluorescence en solution. Le mécanisme d'inhibition est décrit par un transfert d'électrons de la bande de conduction du nanocristal de silicium vers les orbitales vacantes des inhibiteurs.¹¹⁰

Walt *et al.* ont utilisé des colorants (Rouge du Nil) dans des microsphères et les ont déposés sur une fibre optique afin de discerner des signaux caractéristiques des composés cibles.¹¹¹ Depuis, ils ont développé une approche multi-capteur en utilisant en plus les pentiptycènes de Swager pour améliorer la sélectivité comme nous le verrons plus loin. Un dispositif transportable a été développé.¹¹²

^a Composé fortement réducteur

■ Porphyrines emprisonnées dans des matériaux nanocomposites

Une série de couches minces de silice mésostructurée contenant des porphyrines ou des metalloporphyrines emprisonnées a été décrite et examinée pour des applications en détection de nitroaromatiques dans l'air. Chacun des films nanocomposites présente une forte inhibition de fluorescence lors d'expositions à des vapeurs de DNT ou de TNT. Leurs performances sont fortement dépendantes de la structuration de la silice (taille des pores, type de fonctions sensibles : unités porphyrines). Les films les plus sensibles contiennent des porphyrines de cadmium dans le réseau de silice ayant la forme de canaux grâce à l'utilisation d'agents structurants (surfactants) pendant le procédé sol-gel. Une inhibition de l'ordre de 80% est décrite après une exposition d'une heure à des vapeurs de TNT (10 ppb^v).¹¹³

2.11.4.2 Polymères organiques conjugués

■ Polymères conjugués basés sur des oxadiazoles aromatiques

Des dérivés basés sur des polyoxadiazoles aromatiques contenant le motif 9,9'-dioctylfluorène (Figure 26) ont été synthétisés puis utilisés pour la détection de nitroaromatiques en solution dans le chloroforme. Le polymère possédant des groupes hydroxyles libres montre une forte sensibilité en solution vis-à-vis des nitroaromatiques selon un mécanisme d'inhibition statique de fluorescence. L'interaction entre les fonctions OH et les nitroaromatiques est certainement responsable de l'inhibition.¹¹⁴

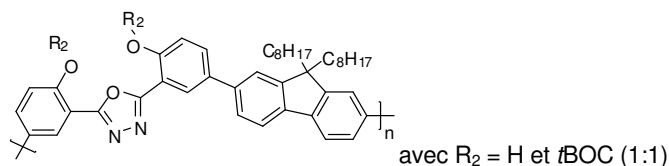


Figure 26 : Polymère conjugué de type polyoxadiazoles aromatiques

■ Polyacétylènes – PA

Schanze *et al.*^{115,116} ont montré que la fluorescence de couches minces de diaryl polyacétylène (Figure 27) ($\lambda_{\text{ex}}=423$ nm ; $\lambda_{\text{em}}=533$ nm) peut être inhibée par les vapeurs de DNT ainsi que par d'autres vapeurs de nitroaromatiques du ppm^v au ppb^v dans l'air. L'inhibition est d'autant plus importante que les films sont fins (50% d'inhibition sont observés pour un film de 80 nm en 200 s alors que pour un film de 3 nm, le temps est de 20 s pour une exposition statique à P_{vap} du DNT). Cette observation a également été faite par Swager comme nous le verrons plus loin, généralement lorsque l'épaisseur du film sensible augmente, la sensibilité aux vapeurs de nitroaromatiques diminue. L'influence de la diffusion du nitroaromatique dans le film apparaît clairement. Le mécanisme d'inhibition pressenti est un transfert d'électrons photoinduit du polyacétylène vers le nitroaromatique.

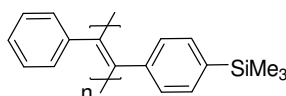


Figure 27 : poly-[1-phényl-2-(4-triméthylsilylphényl)éthylène] (PTMSDPA)

■ **Poly(*para*-phénylènevinylène) - PPV**

Les poly(*para*-phénylènevinylène)s, tout comme les polyacétylènes sont des polymères conjugués fortement luminescents et avec des grandes perméabilités aux petites molécules d'analyte tels que les nitroaromatiques.

Hsieh *et al.*¹¹⁷ ont comparé les efficacités d'inhibition sur une série de couches minces (2,5 nm) de PPV par une exposition statique de nitroaromatiques à P_{vap} . Un de leurs matériaux le MEH-PPV (en film $\lambda_{ex}=504$ nm ; $\lambda_{em}=574$ nm) montre une inhibition de 90% de la fluorescence pour une exposition de 1000 s au TNT à P_{vap} . Ce même matériau serait également plus sensible que les pentiptycènes de Swager puisque 38% d'inhibition sont observés pour une exposition de 10 s à P_{vap} de TNT alors que Swager décrit 30% dans les mêmes conditions. Une exposition de 10 s à P_{vap} de DNT donne une inhibition de 90 %. Comme décrit par Schanze et Swager, lorsque l'épaisseur du matériau sensible augmente, la sensibilité aux nitroaromatiques diminue.

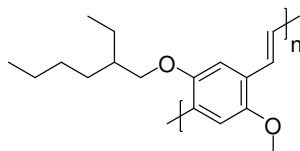
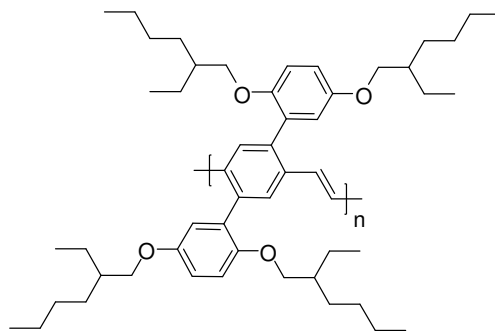


Figure 28 : Poly[2-méthoxy-5-(2-éthylhexyloxy)-*p*-phénylènevinylène] (MEH-PPV)

Bulovic, Swager *et al.*¹¹⁸ ont démontré comment l'action laser sur les polymères organiques peut fournir de fortes sensibilités vis-à-vis des nitroaromatiques. En principe n'importe quel polymère organique conjugué pourrait émettre un rayonnement laser. Pour des raisons pratiques, ces matériaux doivent être suffisamment robustes pour résister aux conditions de pompage optique nécessaires à l'inversion de population. Un matériau PPV qui possède un rendement quantique de fluorescence de 80 % à l'état solide et qui de plus est extrêmement résistant au photoblanchiment a été développé. Un pompage optique de ce matériau avec un laser à azote donne une émission spontanée amplifiée à 535 nm. Il a été montré que ce signal est 30 fois plus sensible à l'inhibition causée par la présence de DNT à P_{vap} pendant 1 s que l'émission spontanée. Le mécanisme pour cette augmentation de sensibilité ESA peut être expliqué en termes de cinétique d'états excités. Le seuil d'émission laser (l'énergie de pompage minimale pour que soit observée une émission spontanée amplifiée) pour un matériau dépend fortement de la durée de vie d'émission du matériau. Les durées de vie courtes donnent lieu à des seuils d'émission laser plus hauts tandis que les durées de vie plus longues donnent des seuils plus bas en permettant aux excitons émissifs de se construire dans le système. L'introduction d'un inhibiteur diminue la durée de vie de l'exciton moyen dans le matériau, ce qui se traduit par une augmentation du seuil d'émission laser. C'est pourquoi le pompage du matériau proche de son seuil améliore la sensibilité vis-à-vis de traces de nitroaromatiques.

Figure 29 : Polymère utilisé par Swager et al.¹¹⁸

Le principal inconvénient des PPV pour des applications capteurs de nitroaromatiques est leur forte tendance à être photooxydés sous irradiation en présence d'oxygène. Le matériau présenté précédemment est une exception.

■ **Poly(*para*-phénylèneéthynylènes) - PPE**

Un des avantages clé des capteurs constitués de polymères conjugués par rapport aux dispositifs utilisant des petites molécules sensibles est la capacité qu'ont les polymères conducteurs de montrer des propriétés collectives qui sont sensibles à de très faibles perturbations. Les propriétés de transport, de conductivité électrique ou de taux de migration d'énergie fournissent, en particulier, une sensibilité amplifiée aux polymères conjugués.¹¹⁹ Le terme de *câblage*^a moléculaire est utilisé abondamment par Swager pour décrire ces systèmes moléculaires qui amplifient leur sensibilité vis-à-vis de divers analytes selon plusieurs méthodes de transduction.^{120,121}

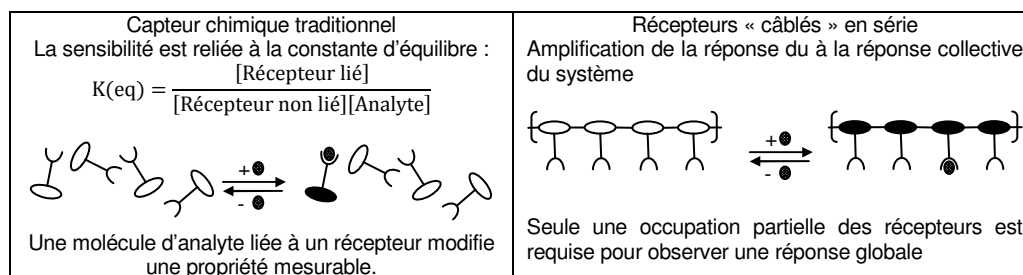


Figure 30 : Présentation du concept de câblage moléculaire défini par Swager

L'utilité des polymères conducteurs pour les capteurs fluorescents a été démontrée sans équivoque par Zhou et Swager en publiant les bases des polymères fluorescents amplifiés^b sur l'inhibition de fluorescence d'un polymère conjugué par la paraquat.^{122,123} Une des conclusions générales de ce travail est que le *câblage* des récepteurs en série permet une sensibilité supérieure par rapport à un indicateur constitué de petites molécules. L'amplification du signal résultant de l'énergie de migration dans les polymères conducteurs a été utilisée pour la détection d'explosifs et plus particulièrement de nitroaromatiques. L'amplification basée sur la

^a wiring

^b Amplified Fluorescent Polymers - AFPs

migration d'énergie est plus importante en couche mince qu'en solution puisque les dépôts fins donnent lieu à des diffusions d'excitons en 2 ou 3 dimensions alors qu'en solution diluée, n'existent que les diffusions en 1 dimension (le long d'une chaîne conjuguée). Cependant, ces déplacements ne produisent que peu d'amplification parce que l'exciton parcourt plusieurs fois les mêmes portions du polymère. Ainsi Swager s'est intéressé à des assemblages de polymères conjugués capables de permettre la migration d'excitons dans deux voire trois dimensions à l'état solide en couche mince. La proximité de chaînes polymères voisines facilite la migration d'énergie interchaîne et les AFP montrent souvent des conformations planaires en couches fines et agrégats favorisant la diffusion de l'exciton. Cette augmentation de dimensionnalité diminue la probabilité qu'un exciton passe plusieurs fois dans un même segment et par conséquent augmente l'amplification pour la détection. La migration d'énergie au sein de multicouches anisotropes montre un transport rapide d'énergie intracouche aussi bien qu'intercouche. Le transport entre molécules de polymères et couches dans ces systèmes est dominé par des mécanismes dipôle-dipôle qui sont facilités par l'alignement des molécules.¹²⁴

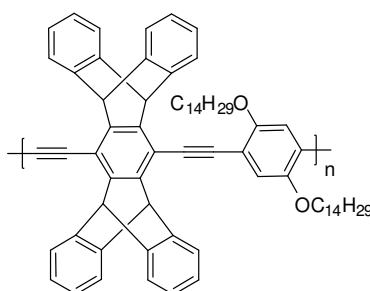


Figure 31 : Polymère phénylèneéthynylène contenant le motif pentiptycène

Afin de faciliter l'interaction du nitroaromatique avec un matériau organique fluorescent, Yang et Swager ont développé une série de PPE poreux utilisant une structure rigide cruciforme de type pentiptycène (Figure 31) (film $\lambda_{\text{ex}} = 448 \text{ nm}$; $\lambda_{\text{em}} = 460 \text{ nm}$).^{125,126} Ces matériaux possèdent une structure rigide tridimensionnelle qui évite les interactions par empilement π et la formation d'excimères. De plus, ces structures cruciformes permettent d'augmenter la porosité du film en créant des cavités. Les rendements quantiques de fluorescence sont exaltés et la sensibilité vis-à-vis du TNT est améliorée grâce à ce motif iptycène. Le mécanisme d'inhibition de fluorescence peut-être attribué à un transfert électronique du polymère excité vers l'accepteur d'électrons (TNT, DNT, ...). Les interactions entre le polymère et l'analyte sont de nature électrostatique. L'inhibition de fluorescence dépend de plusieurs facteurs :

- force de liaison polymère-analyte
- enthalpie libre du transfert d'électron entre le polymère excité et l'analyte
- pression de vapeur de l'analyte
- épaisseur du film de polymère
- taux de diffusion de l'analyte dans le film de polymère

Des tentatives d'optimisation des structures iptycènes ont été effectuées, il semble qu'en termes de détection les premiers pentiptycènes développés par Swager (Figure 31) sont les plus sensibles aux nitroaromatiques.^{127,128} Une comparaison des propriétés de détection de nitroaromatiques en solution et en couche mince a été publiée.¹²⁹ Yang, ancien post-doc de l'équipe de Swager qui avait participé au développement des pentiptycènes en 1998 continue à développer cette chimie à Taiwan.¹³⁰

Swager *et al.* ont montré qu'en enrichissant plus les polymères conjugués en électrons avec des substituants donneurs (Figure 32), ces matériaux deviennent plus facilement sujets à une oxydation par l'oxygène de l'air. De tels matériaux ne sont pas adaptés à la détection des nitroaromatiques car ils sont photosensibles et que leur intensité d'émission de fluorescence diminue au cours du temps. En revanche, en oxydant volontairement ces polymères par des vapeurs d'iode, Swager *et al.* sont parvenus à diminuer de façon conséquente l'intensité de fluorescence. Dès lors que ces matériaux oxydés sont mis en contact avec des vapeurs d'hydrazine (réducteur fort), il apparaît une nette augmentation de fluorescence ce qui en fait de bons matériaux sensibles à l'hydrazine selon un mécanisme *turn-on* de fluorescence.¹³¹ Nous avons vu que Moore utilisait l'hydrazine pour régénérer ses matériaux sensibles.¹⁰⁷

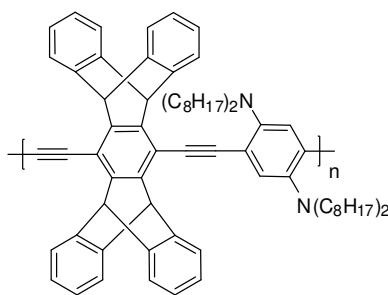


Figure 32 : Poly(phénylèneéthynylène)s enrichis électroniquement comportant le motif pentiptycène

En 2002, Zahn et Swager ont démontré que les interactions électroniques tridimensionnelles augmentent le transport des excitons et par conséquent la sensibilité au TNT. Le fort rendement quantique de luminescence d'un pentiptycène à chaînes pendantes chirales (Figure 33) dans son état agrégé résulte de la formation d'une structure de grilles interdigitées superposées hélicoïdalement avec une orientation oblique des moments de transition dipolaires des chaînes polymères voisines. La chiralité a été utilisée pour la première fois pour créer un couplage électronique fort tout en gardant un important rendement de fluorescence.¹³² Les agrégats chiraux ont une diffusion de l'exciton améliorée dans les grilles chirales couplées tridimensionnellement et une extension de la longueur de conjugaison dans la structure très organisée de l'agrégat.

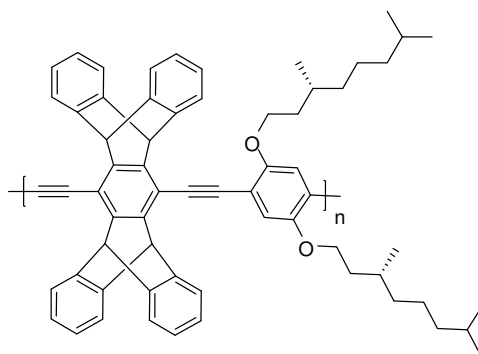
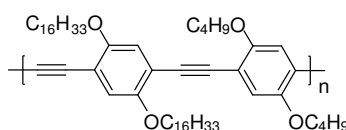


Figure 33 : Poly(phénylèneéthynylène)s à chaînes pendantes chirales comportant le motif pentiptycène

La société ICx Nomadics a développé plusieurs dispositifs en utilisant le pentiptycène comme matériau sensible pour la détection de vapeurs de TNT et de DNT. Le dispositif commercial, appelé « Fido », permet le suivi en temps réel de l'intensité de fluorescence d'une couche mince de polymère conjugué exposée à des vapeurs d'explosifs. Une sensibilité de l'ordre du femtogramme a été démontrée sur ce dispositif lors de tests en 2001 et ils revendiquent une sensibilité jusqu'à 0,1 ppt.^a Ce dispositif reste difficile à obtenir en France.

Wang *et al.*^{133,134} ont décrit une optrode pour détecter des nitroaromatiques en solution par inhibition de fluorescence d'un polymère conjugué (Figure 34). Le matériau sensible est un phénylèneéthynylène incorporé dans une membrane de PVC.

Figure 34 : Polyphénylèneéthynylène développé par Wang *et al.*

2.11.4.3 Polymères inorganiques^b conjugués

■ Polysilanes, polysiloles et polymétalloles

Fujiki *et al.*¹³⁵ ont décrit l'utilisation d'un film de polysilane fluoroalkylé (Figure 35) ($\lambda_{\text{ex}} = 280 \text{ nm}$; $\lambda_{\text{em}} = 335 \text{ nm}$) comme matériau sensible aux nitroaromatiques. La présence de nitroaromatiques à des concentrations de l'ordre du ppm en solution dans le THF inhibe la fluorescence de ces matériaux sensibles. L'intensité de fluorescence revient à son niveau initial lorsque les films sont rincés avec du méthanol ou de l'eau pour éliminer la présence de nitroaromatiques.

^a <http://www.nomadics.com/>

^b Le terme inorganique n'est pas approprié à la famille des polymétalloles qui sont des composés organiques possédant un atome hétérogène mais Trogler, les désigne comme inorganiques.

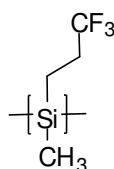


Figure 35 : polysilane fluoroalkylé développé par Fujiki et al.

Trogler et Sailor ont publié plusieurs de leurs travaux décrivant comment les polysiloles peuvent être utilisés pour la détection de nitroaromatiques par inhibition de fluorescence selon un mécanisme amplifié de transfert d'électrons photoinduit. Les poly(silole)s, comme le poly(tétraphényl-1,1-silole) (dans le toluène $\lambda_{\text{ex}} = 368 \text{ nm}$; $\lambda_{\text{em}} = 513 \text{ nm}$) ont un squelette Si-Si. Comme les poly(silane)s, les poly(silole)s présentent une délocalisation d'électrons σ le long de la chaîne principale. De plus, les cycles à 5 centres insaturés du polymère déplacent la bande de transition dans la région visible du spectre. Ces polymères s'organisent autour d'une structure hélicoïdale et présentent un bon rendement de fluorescence à l'état solide.²³

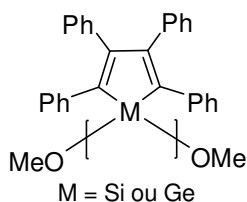


Figure 36 : Structures des des polymétalloles développés par Trogler, Sailor et al.

Des polymétalloles et des copolymères à base de métalloles ont été synthétisés et utilisés pour la détection de nitroaromatiques. Les métalloles sont des metallocyclopentadiènes contenant un atome de silicium ou de germanium. Ces matériaux polymères ont un degré de polymérisation de 10 à 16 unités métalloles. Les particularités de ces matériaux résident dans la délocalisation σ - σ^* le long de la chaîne polymère constituée d'un enchaînement Si-Si, Ge-Ge ou Si-Ge. L'inhibition de fluorescence est décrite selon un processus statique puisque Trogler *et al.* ont montré que le rapport τ_0/τ est invariant avec la concentration en inhibiteur. Les copolymères métalloles sont robustes et insensibles aux interférents courants tels que les solvants et les acides. Ces matériaux présentent des constantes de Stern-Volmer de 2 à 5 fois supérieures à celles décrites par l'équipe de Swager avec les pentiptycènes en solution dans le toluène. Cependant, les pentiptycènes offrent une sensibilité supérieure à l'état solide grâce à la meilleure diffusion tridimensionnelle de l'exciton dans le matériau.¹³⁶ Un développement multi-capteur permet de gagner en sélectivité lorsque 12 polymétalloles différents sont utilisés en réseau et comportent chacun une réponse particulière. Un traitement du signal adéquat permet de donner une réponse en sortie du multi-capteur beaucoup plus sélective que lorsqu'un seul matériau est utilisé.¹³⁷

3 Bilan de l'état de l'art : capteur d'explosifs

Une analyse approfondie de la littérature scientifique concernant la détection d'explosifs et plus particulièrement des nitroaromatiques indique que ces composés sont identifiés par une importante variété de technologies. Cependant, seulement trois caractéristiques des nitroaromatiques permettent d'effectuer la détection. Chaque capteur utilise au moins une de ces trois caractéristiques :

- pauvreté du noyau aromatique en électrons π
- possibilité de liaison hydrogène sur les atomes d'oxygène des groupements nitro
- libération d'oxydes d'azote lors de la pyrolyse des nitroaromatiques

Le Tableau 6 rassemble les principales technologies utilisées pour la détection de nitroaromatiques.

Tableau 6 : principales technologies existantes pour la détection d'explosifs

Technologies <i>Caractéristique suivie du nitroaromatique</i>		Degré de développement	Coût	Sensibilité	Portabilité	Limitation
Chien		Commercialisé	10 à 20 k\$ + nourriture	ppb/ppt	transportable	Formation de l'opérateur nécessaire Suivi continu impossible
HPLC / GC + fibres SPME, SPE <i>Liaison H / interactions dipolaires</i>		Développement		ppb/ppt	transportable	Suivi continu impossible Détection postérieure au prélèvement
IMS <i>Pauvreté électronique du noyau aromatique</i>		Commercialisé	30 à 80 k\$	ppm/ppb	portable	Calibration fréquente nécessaire
Chimiluminescence <i>Oxydes d'azote (NO_x)</i>		Commercialisé	30 à 50 k\$	ppm/ppb	portable	Ne permet pas de remonter à la nature de l'explosif
Capteurs électrochimiques <i>Caractéristiques électrochimiques</i>		Développement		ppm/ppb	transportable	Formation de l'opérateur nécessaire
Capteurs conductimétriques <i>Oxydes d'azote (NO_x) / Pauvreté électronique du noyau aromatique</i>	Oxydes métalliques	Commercialisé		ppm/ppb	transportable	Ne permet pas de remonter à la nature de l'explosif
	Matériaux organiques	Développement		ppm/ppb		
Capteurs Piezoélectriques <i>Liaison H / Complexes d'inclusion / Pauvreté électronique du noyau aromatique</i>	MBQ	Développement	Estimation de 5 à 10 k€	ppm/ppb	portable	Sélectivité, sensibilité et durée de vie dépendante de la couche sensible
	SAW			ppb/ppt	transportable	
	Microleviers			ppm/ppb		
Fluorescence <i>Pauvreté électronique du noyau aromatique</i>		Développement		ppb/ppt	portable	Sélectivité et sensibilité dépendante de la couche sensible

Il apparaît que les sensibilités les meilleures correspondent au chien, aux techniques analytiques de laboratoire (HPLC, GC, ...) aux dispositifs à ondes de volume (SAW) et à la fluorescence. Le coût et l'impossibilité de suivre en continu une atmosphère sont les principaux inconvénients du chien et des techniques chromatographiques. En conséquence, le CEA Le Ripault a développé les deux techniques d'avenir que sont les dispositifs SAW et la fluorescence pour la détection d'explosifs. Nous nous focaliserons au cours de cette thèse sur les techniques fluorimétriques pour la détection d'explosifs car les sensibilités les plus faibles sont observées par cette technique et qu'actuellement le développement de dispositifs miniaturisés est beaucoup plus abouti en fluorescence que pour les dispositifs SAW.

4 Présentation de notre démarche et stratégie globale

La conception à dessein d'architectures moléculaires pour des fonctions de détection d'explosifs basées sur des propriétés électroniques et de reconnaissance moléculaire et leur mise en œuvre dans des dispositifs, nécessite de développer des systèmes d'architectures moléculaires de plus en plus élaborés et de structure adaptée. La mise en œuvre de ces architectures fonctionnelles et l'élaboration de matériaux pour de telles applications est un domaine où l'interaction avec la physique, la chimie et les sciences des matériaux est essentielle.

La caractéristique des nitroaromatiques la plus facile à utiliser pour développer un capteur fluorescent est la pauvreté du noyau aromatique en électrons π . L'étude bibliographique des capteurs fluorimétriques pour la détection des nitroaromatiques a montré que l'inhibition de fluorescence – *Turn off* – était la voie de suivi la plus aisée et la plus courante. Nous développerons par conséquent des matériaux sensibles fluorescents dont la fluorescence diminue en présence de nitroaromatiques. Afin d'observer une telle inhibition un mécanisme de transfert d'électrons photoinduit semble être le plus judicieux. Ce dernier implique de développer des matériaux organiques conjugués enrichis en électrons π qui auront des niveaux électroniques adéquats vis-à-vis des cibles à détecter. Il pourra également être intéressant de jouer sur la structure électronique du matériau sensible pour augmenter sa durée de vie de fluorescence afin de faciliter l'inhibition avec les nitroaromatiques. Cependant, il faudra tenir compte du fait que lorsque la durée de vie de fluorescence augmente, les chemins de désexcitations possibles sont plus nombreux (inhibition par l'oxygène de l'air) et le rendement quantique de luminescence diminue. Afin d'utiliser l'amplification créée par la diffusion tridimensionnelle de l'exciton en couches minces deux opportunités apparaissent :

- soit développer des arrangements supramoléculaires dans lesquels il y a un recouvrement orbitalaire qui permet une très bonne diffusion de l'exciton : C'est l'approche de Moore dans laquelle il y a un ajustement des propriétés collectives)
- soit développer des matériaux conjugués dans lesquels l'exciton diffuse un peu moins bien mais dans lequel le risque d'observer de l'inhibition interne est limité : approche de Swager

Afin de limiter le risque d'inhibition interne, nous développerons des composés organiques conjugués riches en électrons π dont la structure limite l'empilement des fluorophores par interactions π et augmente la porosité pour faciliter la diffusion de nitroaromatiques dans la couche mince.

Comme nous l'avons vu dans la littérature¹²⁴, l'exciton pouvant migrer en couche mince tridimensionnellement aussi bien *intra-* qu'*inter-*moléculairement, il n'est absolument pas nécessaire de développer des polymères conjugués sur toute la longueur de la chaîne comme dans le cas de pentiptycènes de Swager. Nous avons choisi de travailler sur des polymères à chiralité intrinsèque comportant une alternance régulière de segments conjugués fluorescents et d'unités chirales permettant d'organiser le matériau autour d'une structure secondaire rigide. Cette structure secondaire devrait permettre de faciliter la diffusion des nitroaromatiques tout en limitant les interactions par empilement π - π entre fluorophores. En couche mince, l'exciton pourrait sonder plusieurs fluorophores grâce à sa diffusion tridimensionnelle.

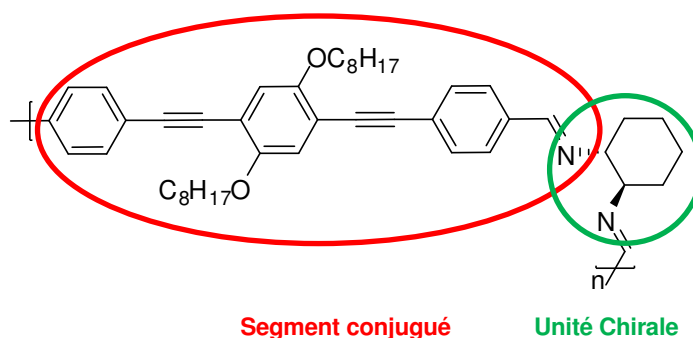


Figure 37 : Polymère alterné à chiralité intrinsèque

Au cours de cette thèse, nous optimiserons la structure des segments conjugués afin de moduler les niveaux électroniques au mieux pour faciliter l'inhibition de fluorescence en présence de nitroaromatiques. Pour cela nous synthétiserons différents segments conjugués isolés et nous étudierons les propriétés en solution vis-à-vis des nitroaromatiques. Ensuite, nous étudierons l'influence de l'unité chirale dans la chaîne polymère et enfin nous valoriserons les conclusions des deux premières études pour développer des matériaux polymères optimisés que nous utiliserons pour développer un prototype miniaturisé de détection des nitroaromatiques. La qualification de ce prototype fera l'objet du dernier chapitre de cette thèse qui ira de la conception du matériau sensible jusqu'au développement du prototype.

Au cours de cette thèse, nous avons suivi une approche *bottom-up* au cours de laquelle il a fallu partir des propriétés moléculaires des fluorophores isolés pour aller jusqu'à l'intégration de la molécule dans un environnement applicatif au sein d'un prototype utilisable en conditions réelles. Le passage de la molécule isolée au matériau a nécessité de développer une ingénierie moléculaire pour d'une part induire l'organisation du matériau sensible et d'autre part adresser les problèmes de stabilité environnementale.

- ¹ Blais, A. Introduction. In *Tout savoir sur le terrorisme*, Blais, A. Ed.; Les éditions des intouchables : Montréal, 2004
- ² Rouhi, A. M. *Chem. Eng. News* **1997**, 75(10), 14-22
- ³ Janata, J.; Bezegh, A. *Anal. Chem.* **1988**, 60(12), R62-R74
- ⁴ Hairault, L.; Pasquinet, E.; Lebre, B. *Actual. Chimique* **2004**, 274, 16-22
- ⁵ Montmeat, P.; Thery-Merland, F.; Hairault, L. *Techniques de l'ingénieur* **2003**, 12, IN14, 1-8
- ⁶ Hairault, L.; Bry, A.; Montmeat, P.; Clavaguera, S.; Frenois, C.; Bousquet, M.; Angenault, S. *Clés CEA* **2006**, 54, 80-86
- ⁷ Lalauze, R. *Physico-chimie des interfaces solide-gaz*, Hermes Sciences Lavoisier : Paris, 2006
- ⁸ Anderson, J. L.; Cantu, A. A.; Chow, A. W.; Fussell, P. S.; Nuzzo, R. G.; Parmeter, J. E.; Sayler, G. S.; Shreeve, J. M.; Slusher, R. E.; Story, M.; Trogler, W.; Venkatasubramanian, V.; Waller, L. A.; Young, J.; Zukoski, C. F. *Existing and Potential Standoff Explosives Detection Techniques*, National Academies Press: Washington DC, 2004, 18
- ⁹ Yinon, J. *Anal. Chem.* **2003**, 75(5), 99A-105A
- ¹⁰ Trogler, W.C. In *NATO ASI Workshop, Electronic Noses & Sensors for the Detection of Explosives*; Gardner, J. W.; Yinon, J. Eds.; Kluwer Academic Publishers: Netherlands, 2004.
- ¹¹ Garnier, E. Thèse de Doctorat, Université d'Orléans, soutenue le 8 décembre 2004, p26-29
- ¹² Rhykerd, C. L.; Hannum, D. W.; Murray, D. W.; Parmeter J. E. Vapor Pressures of Explosives. In *Guide of the Selection of Commercial Explosives Detection Systems for Law Enforcement Applications*, NIJ Guide 100-99, National Institute of Justice: Washington, 1999.
- ¹³ US Environmental Protection Agency (former NOP OU-1)
- ¹⁴ US Army Corps of Engineers, guide for characterization of sites contaminated with energetic materials, february 2002
- ¹⁵ Dionne B. C.; Rounbehler, D. P.; Achter, E. K.; Hobbs, J. R.; Fine, D. H. *J. Energ. Mater.*, **1986**, 4, 447-472
- ¹⁶ Commercial system for the detection of explosives, Ecole Polytechnique fédérale de Lausanne, 2000
- ¹⁷ Handbook of Physical Properties of Organic Chemicals; Howard, P. H.; Meylan, W. M. Eds.; CRC Press: Boca Raton, FL, 1997
- ¹⁸ Yinon, J. Classification of explosives and basic terms. In *Forensic and Environmental Detection of Explosives*; Yinon, J. Ed.; John Wiley & Sons, Inc.: Chichester, 1999; Chapter 1, p9
- ¹⁹ Anderson, J. L.; Cantu, A. A.; Chow, A. W.; Fussell, P. S.; Nuzzo, R. G.; Parmeter, J. E.; Sayler, G. S.; Shreeve, J. M.; Slusher, R. E.; Story, M.; Trogler, W.; Venkatasubramanian, V.; Waller, L. A.; Young, J.; Zukoski, C. F. *Existing and Potential Standoff Explosives Detection Techniques*, National Academies Press: Washington DC, 2004, 62
- ²⁰ Phelan, J. M.; Webb, S. W.; Gozdzor, M.; Cal, M.; Barnett, J. L. *Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng.* **2001**, 868-878
- ²¹ Griffy, T. A. A Model of Explosive Vapor Concentration II, In *Advances in Analysis and Detection of Explosives*, Proceedings of the 4th International Symposium on Analysis and Detection of Explosives, September 7-10, 1992, Jerusalem, Israel; J. Yinon, Ed; Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, Netherlands pp503-511
- ²² Anderson, J. L.; Cantu, A. A.; Chow, A. W.; Fussell, P. S.; Nuzzo, R. G.; Parmeter, J. E.; Sayler, G. S.; Shreeve, J. M.; Slusher, R. E.; Story, M.; Trogler, W.; Venkatasubramanian, V.; Waller, L. A.; Young, J.; Zukoski, C. F. *Existing and Potential Standoff Explosives Detection Techniques*, National Academies Press: Washington DC, 2004, 105
- ²³ Toal, S. J.; Trogler, W.C. *J. Mater. Chem.* **2006**, 16, 2871-2883
- ²⁴ International Chemical Safety Cards **0967** 2,4,6-trinitrotoluène
- ²⁵ Robert, A.; Ducos, P.; Dieudonné, M.; Protois, J.C. *Cahier de notes documentaires n°164*, 3^{ème} trimestre **1996**, INRS ND 2024
- ²⁶ Agency for Toxic Substances and Disease Registry, U.S. Department of Health and Human Services, Toxicological profile for 2,4,6-trinitrotoluène, Atlanta, GA., 1995
- ²⁷ Clarkson, J.; Smith W.E.; Batchelder, D.N.; Smith, D.A.; Coats, A.M. *J. Mol. Struct.* **2003**, 648, 203-214
- ²⁸ Czarnik, A. W. *Nature* **1998**, 394, 417-418
- ²⁹ Furton, K. G.; Myers, L. J. *Talanta* **2001**, 54, 487-500
- ³⁰ Weinstein, S.; Drozdenko, R.; Weinstein, C. *Third International Symposium on Analysis and Detection of Explosives*, Mannheim-Neuostheim: Germany, **1989**, pp.32.31-32.32
- ³¹ Lesnes, C. *Le Monde* **2006**, 17-18 décembre, 20
- ³² Hallowell, S. F. *Talanta* **2001**, 54, 447-458
- ³³ Moore, D. S. *Rev. Sci. Instrum.* **2004**, 75, 8, 2499-2506
- ³⁴ Sylvia, J. M.; Janni, J. A.; Klein, J. D.; Spencer, K. M. *Anal. Chem.* **2000**, 72(23), 5834-5840
- ³⁵ Anferov, V. P.; Mozjoukhine, G. V.; Fisher, R. *Rev. Sci. Instrum.* **2000**, 71(4), 1656-1659
- ³⁶ Luggar, R. D.; Farquharson, M. J.; Horrocks, J. A.; Lacey, R.J. *J. X-Ray Spectrom.* **1998**, 27, 87-94
- ³⁷ Håkansson, K.; Coorey, R. V.; Zubarev, R. A.; Talrose, V. L.; Håkansson, P. *J. Mass Spectrom.* **2000**, 35(3), 337-346
- ³⁸ Almirall, J. R.; Furton K. G. Chapter 7: Forensic and toxicology applications. In *Solid Phase Microextraction: A Practical Guide*, Scheppers Wercinski, S. A. Ed.; Marcel Dekker: New York, 1999, 203-216
- ³⁹ Furton, K. G.; Wang, J.; Hsu, Y.-L.; Walton, J.; Almirall, J. R. *J. Chromatogr. Sci.* **2000**, 38(7), 297-306
- ⁴⁰ Jenkins, T. M.; Leggett, D. C.; Miyares, P. H.; Walsh, M. E.; Ranney, T. A.; Cragin, J. H.; George, V. *Talanta* **2001**, 54, 501-513
- ⁴¹ Marple, R. M.; LaCourse, W. R. *Talanta* **2005**, 66, 581-590
- ⁴² Wallis, E.; Griffin, T. M.; Popkie, N.; Eagan, M. A.; McAtee, R. F.; Vrazel, D.; McKinly, J. *Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng.* **2005**, 5795, 54-64
- ⁴³ Jiménez, A. M.; Navas, M. J. *J. Hazard. Mater.* **2004**, 106A, 1-8

- ⁴⁴ Schiff, H. I.; Stedman, D. H. (Scintrex LTD). U.S. Patent 4,765,961, Aug. 23, 1988
- ⁴⁵ Maeda, Y.; Aoki, K.; Munemori, M. *Anal. Chem.* **1980**, *52*, 307-311
- ⁴⁶ Schiff, H. I.; Mackay, G. I.; Castledine C.; Harris, G. W.; Tran, Q. *Water Air Soil Poll.* **1986**, *30*, 105-114
- ⁴⁷ Yinon, J. Electrochemical detection methods. In *Forensic and Environmental Detection of Explosives*; Yinon, J. Ed.; John Wiley & Sons, Inc.: Chichester, 1999; Chapter 6.5, p210-216
- ⁴⁸ Krausa, M.; Doll, J.; Schorb, K.; Boke, W.; Hambitzer, G. *Propell. Explos. Pyrot.* **1997**, *22*, 156-159
- ⁴⁹ Krausa, M.; Schorb, K. *J. Electroanal. Chem.* **1999**, *461*, 10-13
- ⁵⁰ Brattain, W. H.; Bardeen, J. *AT&T Tech. J.* **1953**, *32*, 1-41
- ⁵¹ Seiyama, T.; Yamazoe, N. *ACS Symposium series, American chemical Society* **1986**, 39-55
- ⁵² Lalauze, R.; Pijolat, C. *Sens. Actuators* **1984**, *5(1)*, 55-63
- ⁵³ Pijolat, C. Micro-capteurs de gaz élaborés à partir de matériaux solides. In *Les Capteurs Chimiques*, Jaffrezic, N.; Souteyrand, E.; Martelet, C.; Cosnier, S.; Labbe, P.; Pijolat, C. Eds.; CMC2, 63-81
- ⁵⁴ Kim, T.S.; Jung, H.J.; Jung, C.H. US. Patent 6,113,859, Oct. 5, 2000
- ⁵⁵ Comini, E.; Faglia, G.; Sberveglieri, G.; Calestani, D.; Zanotti, L.; Zha, M. *Sens. Actuators, B* **2005**, *111-112*, 2-6
- ⁵⁶ Kotsikau, D.; Ivanovskaya, M. In *NATO ASI Workshop, Electronic Noses & Sensors for the Detection of Explosives*; Gardner, J. W.; Yinon, J. Eds.; Kluwer Academic Publishers: Netherlands, 2004, Chapter 7, 93-115.
- ⁵⁷ Matzger, A. J.; Vaid, T. P.; Lewis, N. S. *Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng.* **1999**, *3710*, 315-320
- ⁵⁸ Gomes, H. L.; Stallinga, P.; Biscarini, F. *Proc. IMCS* **2006**, *EA 314*, p139
- ⁵⁹ Snow, E. S.; Perkins, F. K.; Houser, E. J.; Badescu, S. C.; Reinecke, T. L. *Science* **2005**, *307*, 1942-1945
- ⁶⁰ Lebre, B.; Hairault, L.; Pasquinet, E.; Buvat, P. (Commissariat à l'Energie Atomique) Fr. Patent 2,861,175, Oct. 20, 2003
- ⁶¹ Curie, P.; Curie, P.; *C.R. Acad. Sci. Paris* **1888**, *7*, 294
- ⁶² Sauerbrey, G.Z. *Z. Phys.* **1959**, *155(2)*, 206-222
- ⁶³ Perrot, H.; Hoummady, M. Transducteurs piézo-électriques. . In *Les Capteurs Chimiques*, Jaffrezic, N.; Souteyrand, E.; Martelet, C.; Cosnier, S.; Labbe, P.; Pijolat, C. Eds.; CMC2, 237-260
- ⁶⁴ Sanchez-Pedreno, J. A. O.; Drew, P. K. P.; Alder, J. F. *Anal. Chim. Acta.* **1986**, *182*, 285-291
- ⁶⁵ Elmosalamy, M. A. F.; Moody, G. J.; Thomas, J. D. R.; Kohnke, F. A.; Stoddart, J. F. *Anal. Proc.* **1989**, *26*, 12-15
- ⁶⁶ Nelli, P.; Dalcanale, E.; Faglia, G.; Sberveglieri, G.; Soncini, P., *Sens. Actuators, B* **1993**, *13*, 302-304
- ⁶⁷ Tomita, Y.; Ho, M. H.; Guilbault, G. G. *Anal. Chem.* **1979**, *51-9*, 1475-1478
- ⁶⁸ Rajakovic, L. V. *J. Serb. Chem. Soc.* **1991**, *56*, 8-9, 521-534
- ⁶⁹ Schlupp, M.; Weil, T.; Berresheim, A.; J.; Wiesler, U. M.; Bargon, J.; Müllen K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *21*, 4011-4015
- ⁷⁰ Kurosawa, S.; Kamo, N.; Matsui, D.; Kobatake, Y. *Anal. Chem.* **1990**, *62(4)*, 353-359
- ⁷¹ Rocha Santos, T. A. P. ; Costa Duarte A.; Pereira Oliveira J. A. B. *Talanta* **2001**, *54*, 383-388
- ⁷² Rocha-Santos T. A.P.; Gomes, M.T. S.R.; Duarte, A. C.; Pereira Oliveira J. A.B. *Talanta* **2000**, *51*, 1149-1153
- ⁷³ Pasquinet, E.; Bouvier, C.; Thery-Merland, F.; Hairault, L.; Lebre, B.; Methivier, C.; Pradier, C-M. *J. Colloid. Interf. Sci.* **2004**, *272*, 21-27
- ⁷⁴ Thery-Merland, F.; Méthivier, C.; Pasquinet, E.; Hairault, L.; Pradier, C. M. *Sens. Actuators, B* **2006**, *114*, 223-228
- ⁷⁵ Montméat, P.; Madonia, S.; Pasquinet, E.; Hairault, L.; Gros, C. P.; Barbe, J-M.; Guillard, R. *IEEE Sens. J.* **2005**, *5*, 4, 610-615
- ⁷⁶ Thery-Merland, F.; Besnard, S.; Montméat, P.; Hairault, L. *Techniques de l'Ingénieur* **2005**, *6*, IN 33, 1-7
- ⁷⁷ White, R. M.; Voltmer, F.W. *Appl. Phys. Lett.* **1965**, *7(12)*, 314-316
- ⁷⁸ Mc Gill, R. A.; Mlsna, T. E.; Chung, R.; Nguyen, V. K.; Stepnowski, J. *Sens. Actuators, B* **2000**, *65*, 5-9
- ⁷⁹ Kannan, G. K.; Nimal, A. T.; Mittal, U.; Yadava, R. D. S.; Kapoor, J. C. *Sens. Actuators, B* **2004**, *101(3)*, 328-334
- ⁸⁰ Yang, X.; Du, X-X.; Shi, J.; Swanson, B. *Talanta* **2001**, *54*, 439-445
- ⁸¹ Houser, E.J.; Mlsna, T.E.; Nguyen, V.K.; Chung, R.; Mowery, R.L.; McGill, R.A. *Talanta* **2001**, *54*, 469-485
- ⁸² Dufour, I.; Fadel, L. *Sens. Actuators, B* **2003**, *91*, 353-361
- ⁸³ Pinnaduwa, L. A. ; Gehl, A. ; Hedden, D. L.; Muralidharan, G.; Thundat, T.; Lareau, R. T.; Sulchek, T.; Manning, L.; Rogers, B.; Jones, M.; Adams, J. D. *Nature* **2003**, *425*, 474
- ⁸⁴ Thundat, T.; Pinnaduwa, L.; Lareau, R. Chapter 16: Explosive vapour detection using micromechanical sensors. In *NATO ASI Workshop, Electronic Noses & Sensors for the Detection of Explosives*; Gardner, J. W.; Yinon, J. Eds.; Kluwer Academic Publishers: Netherlands, 2004, 249-266
- ⁸⁵ Pinnaduwa, L. A.; Thundat, T.; Hawk, J. E.; Hedden, D. L.; Britt, P. F.; House, E. J.; Stepnowski, S.; McGill, R. A.; Bubb, D. *Sens. Act. B* **2004**, *99*, 223-229
- ⁸⁶ Kauffmann, J-M. Généralités sur les biocapteurs. In *Les Capteurs Chimiques*, Jaffrezic, N.; Souteyrand, E.; Martelet, C.; Cosnier, S.; Labbe, P.; Pijolat, C. Eds.; CMC2, 132-146
- ⁸⁷ Van Bergen, S. K.; Bakaltcheva, I. B.; Lundgren, J. S.; Schriver-Lake L. C. *Environ. Sci. Technol.* **2000**, *34(4)*, 704-708
- ⁸⁸ Yinon, J. Immunochemical detection methods. In *Forensic and Environmental Detection of Explosives*; Yinon, J. Ed.; John Wiley & Sons, Inc.: Chichester, 1999; Chapter 1, p198-209
- ⁸⁹ Van Bergen, S. K.; Bakaltcheva, I. B.; Lundgren, J. S.; Schriver-Lake, L. C. *Environ. Sci. Technol.* **2000**, *34*, 704-708
- ⁹⁰ Bakaltcheva, I. B.; Schriver-Lake, L. C.; Ligler, F. S. *Sens. Act. B* **1998**, *51*, 46-51
- ⁹¹ Goldman, E. R.; Medintz, I. L.; Whitley, J. L.; Hayhurst, A.; Clapp, A. R.; Uyeda, H. T.; Deschamps, J. R.; Lassman, M. E.; Mattoussi, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 6744-6751
- ⁹² Matsumoto, K.; Torimaru, A.; Ishitobi, S.; Sakai, T.; Ishikawa, H.; Toko, K.; Miura, N.; Imato, T. *Talanta* **2005**, *68*, 305-311

- ⁹³ Larsson, A.; Angbrant, J.; Ekeröth, J.; Mansson, P.; Liedberg, B. *Sens. Act. B* **2006**, *113*(2), 730-748
- ⁹⁴ *Optical Chemical Sensors*; Baldini, F.; Chester A. N.; Homola, J.; Martellucci, S. Eds.; NATO Science Series, Springer: Dordrecht, 2004
- ⁹⁵ *Fluorescence Sensors and Biosensors*; Thompson, R. B. Ed.; Taylor & Francis, CRC Press: Boca Raton, 2006
- ⁹⁶ Advanced Concepts in Fluorescence Sensing Part A : Small Molecule Sensing. In *Topics in Fluorescence Spectroscopy*, Geddes, C. D.; Lakowicz, J. R. Eds.; Springer: New York, 2005; Volume 9
- ⁹⁷ Advanced Concepts in Fluorescence Sensing Part B : Macromolecular Sensing. In *Topics in Fluorescence Spectroscopy*, Geddes, C. D.; Lakowicz, J. R. Eds.; Springer: New York, 2005; Volume 10
- ⁹⁸ Gagnaire, H. Capteurs optiques pour la détection de gaz In *Les Capteurs Chimiques*, Jaffrezic, N.; Souteyrand, E.; Martelet, C.; Cosnier, S.; Labbe, P.; Pijolat, C. Eds.; CMC2, 261-276
- ⁹⁹ *Molecular fluorescence : Principles and applications*, Valeur, B. Ed.; Wiley-VCH: Weinheim, 2001
- ¹⁰⁰ *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, 2nd Edition, Lakowicz, J. R. Ed; Springer: New York, 2004
- ¹⁰¹ Thomas III, S. W.; Joly, G. D.; Swager, T. M. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 1339-1386
- ¹⁰² Kang, J.; Ding, L.; Zhang, S.; Fang, Y. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2006**, *39*, 5097-5102
- ¹⁰³ Ding, L.; Kang, J.; Lu, F.; Gao, L.; Yin, X.; Fang, Y. *Thin Solid Films* **2007**, *515*, 3112-3119
- ¹⁰⁴ Le Guevel, X. Thèse de Doctorat, Université de Tours, soutenue le 30 mars 2006
- ¹⁰⁵ Goodpaster, J. V.; McGuffin, V. L. *Anal. Chem.* **2001**, *73*, 2004-2011
- ¹⁰⁶ Patra, D.; Mishra, A. K. *Sensors and Actuators B* **2001**, *80*, 278-282
- ¹⁰⁷ Naddo, T.; Che, Y.; Zhang, W.; Balakrishnan, K.; Yang, X.; Yen, M.; Zhao, J.; Moore, J. S.; Zang, Li *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*(22), 6978-6979
- ¹⁰⁸ Content, S.; Trogler, W. C.; Sailor, M. J. *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*(12), 2205-2213
- ¹⁰⁹ Toal, S. J.; Magde, D.; Trogler, W. C. *Chem. Comm.* **2005**, 5465-5467
- ¹¹⁰ Germanenko, I. N.; Li, S.; El-Shall, M. S. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 59-66
- ¹¹¹ Albert, K. J.; Walt, D. R. *Anal. Chem.* **2000**, *72*(9), 1947-1955
- ¹¹² Albert, K. J.; Myrick, M. L.; Brown, S. B.; James, D. L.; Milanovich, F. P.; Walt, D. R. *Environ. Sci. Technol.* **2001**, *35*, 3193-3200
- ¹¹³ Tao, S.; Li, G.; Zhu, H. *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 4521-4528
- ¹¹⁴ Kim, T. H.; Kim, H. J.; Kwak, C. G.; Park, W. H.; Lee, T. S. *J. Polym. Sci. Part A* **2006**, *44*, 2059-2068
- ¹¹⁵ Liu, Y.; Mills, R. C.; Boncella, J. M.; Schanze, K. S. *Langmuir* **2001**, *17*, 7452-7455
- ¹¹⁶ Schanze, K. S.; Boncella, J. M. International Patent WO 03/031953 A2, April 17, 2003
- ¹¹⁷ Chang, C-P.; Chao, C-Y.; Huang, J. H.; Li, A-K.; Hsu, C-S.; Lin, M-S.; Hsieh, B. R.; Su, A-C. *Synthetic Metals* **2004**, *144*, 297-301
- ¹¹⁸ Rose, A.; Zhu, Z.; Madigan, C. F.; Swager, T. M.; Bulovic, V. *Nature* **2005**, *434*, 876-879
- ¹¹⁹ Mc Quade, D. T.; Pullen, A. E.; Swager, T. M. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 2537-2574
- ¹²⁰ Swager, T. M. *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 201-207
- ¹²¹ Swager, T. M.; Wosnick, J. H.; *MRS Bulletin* **2002**, June, 446-450
- ¹²² Zhou, Q.; Swager, T. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 7017-7018
- ¹²³ Zhou, Q.; Swager, T. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 12593-12602
- ¹²⁴ Levitsky, I. A.; Kim, J. Swager, T. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *7*, 1466-1472
- ¹²⁵ Yang, J-S.; Swager, T. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 5321-5322
- ¹²⁶ Yang, J-S.; Swager, T. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11864-11873
- ¹²⁷ Williams, V. E.; Swager, T. M. *Macromolecules* **2000**, *33*, 4069-4073
- ¹²⁸ Rose, A.; Lugmair, C. G.; Swager, T. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 11298-11299
- ¹²⁹ Zhao, D.; Swager, T. M. *Macromolecules* **2005**, *38*, 9377-9384
- ¹³⁰ Yang, J-S.; Yan, J-L.; Hwang, C-Y.; Chiou, S-Y.; Liao, K-L.; Tsai, H-H.; Lee, G-H.; Peng, S-M. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 14109-14119
- ¹³¹ Thomas, III S. W.; Swager, T. M. *Advanced Materials* **2006**, *18*, 1047-1050
- ¹³² Zahn, S.; Swager, T. M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 4225-4230
- ¹³³ Huang, H-M.; Wang, K-M.; Xiao, D.; Yang, R-H.; Yang, X-H. *Anal. Chim. Acta* **2001**, *439*, 55-63
- ¹³⁴ Huang, H-M.; Wang, K-M.; Huang, S-S.; Zhou, L-J.; Li, D. *Anal. Chim. Acta* **2003**, *481*, 109-117
- ¹³⁵ Saxena, A.; Fujiki, M.; Rai, R.; Kwak, G. *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 2181-2185
- ¹³⁶ Sohn, H.; Sailor, M. J.; Madge, D.; Trogler, W. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 3821-3830
- ¹³⁷ Sailor, M. J.; Trogler, W. C.; Sohn, H.; Calhoun, R. M. US Patent US 2005/0101026 A1, May 12, 2005

« Ceux qui aiment la vérité scientifique ne peuvent pas ne pas aimer la vérité morale. Pour trouver l'une comme pour trouver l'autre, il faut atteindre à l'absolue sincérité. »

Henri Poincaré

CHAPITRE 2

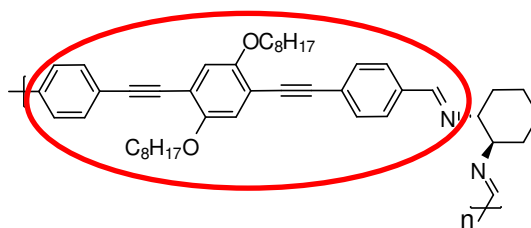
ETUDE DU SEGMENT CONJUGUE FLUOROPHORE

1 Introduction

Après une première série de tests de détection effectuée au CEA sur des polymères alternés à chiralité intrinsèque^a, un brevet a été déposé¹ par les deux équipes partenaires pour protéger la famille générale de ces composés. Un travail d'optimisation des matériaux sensibles et de compréhension des interactions avec les nitroaromatiques a alors été entrepris, comme nous allons le voir dans la suite de ce chapitre ainsi que dans le chapitre 3.

Pour optimiser la sensibilité de ces polymères chiraux vis-à-vis des nitroaromatiques, il a été nécessaire dans un premier temps de nous affranchir de leur structure secondaire en travaillant en solution. En effet, la fluorescence émise par ces matériaux en solution est due principalement aux segments conjugués, l'unité chirale ne participant pas à la conjugaison. Afin de faciliter le travail de synthèse lors de cette phase d'optimisation, nous avons décidé de ne nous intéresser qu'à des cibles de structure finie correspondant au segment conjugué figurant dans la structure décrite ci-après.

^a Ces matériaux ont préalablement été synthétisés au laboratoire AM₂N de Montpellier.



Segment conjugué

Figure 38 : Polymère alterné à chiralité intrinsèque

Ce segment conjugué de type phénylèneéthynylène comportant deux triples liaisons et trois cycles aromatiques, présente deux chaînes octyloxy sur le cycle aromatique central et une fonctionnalisation de type imine sur les cycles aromatiques périphériques en position *para* par rapport à la triple liaison.

Les chaînes alkyloxy latérales greffées au cycle aromatique central ont deux effets : le premier est d'enrichir le segment conjugué grâce aux doublets libres de l'oxygène qui entrent en conjugaison, la deuxième est de faciliter la solubilisation^a de ces molécules grâce à la chaîne hydrocarbonée. Entre une molécule substituée par des chaînes alkoxy et une molécule non substituée, la présence de l'atome d'oxygène directement relié au segment conjugué peut modifier les propriétés photophysiques des composés π conjugués en ayant un effet sur les niveaux HOMO-LUMO et par l'apparition de transitions $n \rightarrow \pi^*$.

	1	méthoxy ²
	2	octyloxy ³

Figure 39 : Utilité et limitation des chaînes grasses

A l'état solide, les chaînes pendantes peuvent également jouer un rôle primordial concernant l'autoassemblage d'entités moléculaires et peuvent, par conséquent, agir sur les propriétés photophysiques et électrochimiques de matériaux.⁴ Dans notre cas, les chaînes alkoxy trop longues pourraient donner lieu à des liaisons hydrophobes intermoléculaires qui provoqueraient une agrégation des composés en couche mince. Nous avons par conséquent décidé de n'utiliser que des chaînes linéaires de longueur C_8 tout au long de cette thèse.

Afin d'optimiser le segment conjugué, nous avons travaillé sur deux points, d'une part sur la liaison qui sépare les noyaux aromatiques entre eux et d'autre part sur les substituants externes des noyaux périphériques.

^a Les molécules utilisées doivent nécessairement présenter une bonne solubilité pour que la mise en forme du capteur soit possible.

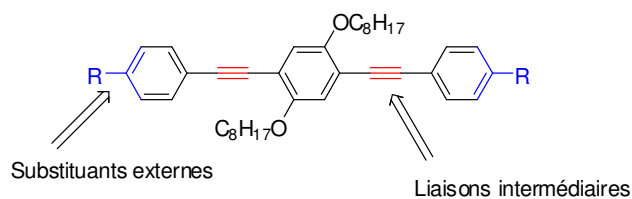


Figure 40 : Optimisations possibles sur le segment conjugué

Nous avons retenu trois liaisons pour développer des segments conjugués ayant des propriétés de photoluminescence.

	2	éthynyle ³
	3	vinyle ⁵
	4	thiényle ⁶

Figure 41 : Optimisation de la liaison entre deux noyaux aromatiques

Les triples liaisons, éthynyle, confèrent à la molécule **2** une structure à géométrie cylindrique – *rod-shaped* –. Les doubles liaisons, vinyle, donnent à la molécule **3** une structure plane et les cycles à 5 centres conjugués de type thiényle sont fortement enrichis électroniquement par la présence d'un atome de soufre (molécule **4**).

Comme nous l'avons déjà dit, nous nous sommes également intéressés aux substituants périphériques. Nous avons proposé, pour le segment π conjugué, des substituants recouvrant une large gamme de composés allant des électroattracteurs aux électrodonneurs pour moduler les propriétés électronique et photophysique de nos molécules afin d'étudier leurs interactions vis-à-vis des nitroaromatiques.

		Phénylène
		Imide
		Imine
		Amide
		Amine

Figure 42 : Optimisation des substituants périphériques

Le noyau cyclohexyle présent aux extrémités permet de mimer l'unité chirale de répétition présente dans les polymères.

2 Liaisons éthynylènes, vinylènes et thiénylènes

Les trois molécules **2**, **3** et **4** présentent trois types de liaisons différentes possédant toutes plusieurs éléments de symétrie. Nous retiendrons un axe de symétrie d'ordre C_2 au centre du noyau aromatique central perpendiculaire au plan de la molécule. Pour ces cibles symétriques, un double couplage organométallique est envisagé pour aboutir à chacune des trois molécules cibles. Ci-dessous sont représentées quelques approches synthétiques envisageables pour l'obtention des cibles choisies. Il existe bien d'autres méthodes décrites que nous n'évoquerons pas ici.

<p>2</p>	<p>3</p>	<p>4</p>
Couplage de Sonogashira	Réaction de Wittig ^a	Couplage de Suzuki ^b

Figure 43 : Couplages organométalliques envisageables pour atteindre chacune des cibles

^a La réaction de Heck pourrait aussi être envisagée

^b La réaction de Stille pourrait aussi être envisagée

La réaction de couplage pallado-catalysée entre atomes de carbones hybridés sp et sp^2 est un couplage de type Heck-Cassar-Sonogashira-Hagahira^{7,8,9,10} communément appelée *couplage de Sonogashira*¹¹. Cette réaction de couplage entre halogénures ou triflates d'aryles et alcynes en présence ou non de cuivre (I) comme co-catalyseur est devenue la méthode de choix pour préparer les arylalcynes.¹²

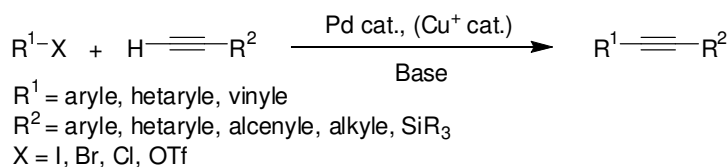


Figure 44 : Schéma général de la réaction de Sonogashira

La réaction de Wittig est une méthode de synthèse d'oléfine à partir d'un ylure de phosphonium et d'un dérivé carbonylé. Cette voie de synthèse est stéréosélective selon la stabilisation de l'ylure utilisé. Dans le cas d'ylures de phosphonium semi-stabilisés comme avec les dérivés arylés, l'oléfine obtenue est en mélange Z/E, une isomérisation catalysée à l'iode permet de fournir les oléfines conjuguées avec un très bon excès en isomère E.

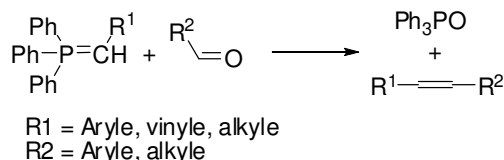


Figure 45 : Schéma général de la réaction de Wittig

La réaction de Suzuki est une méthode de couplage pallado-catalysée entre des halogénures d'aryles, d'alkynyles ou de vinyles avec des acides ou des esters boroniques arylés ou vinylés.

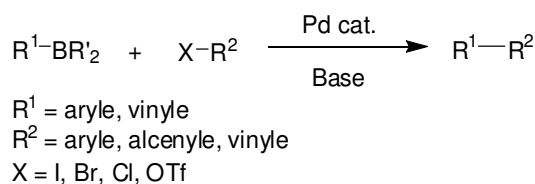


Figure 46 : Schéma général de la réaction de Suzuki

2.1 Synthèse

Tous les modes opératoires de synthèse ainsi que les caractérisations (T_{fusion} , RMN ^1H et ^{13}C , FTIR, FAB+, analyse élémentaire, UV et Fluo) des molécules synthétisées sont détaillés en Annexe A. Les différentes techniques analytiques utilisées montrent que les composés cibles sont purs.

Notre choix des méthodes de synthèse présentées précédemment nous a conduit à la synthèse du synthon de base commun à chacune des cibles identifiées (**2**, **3** et **4**).

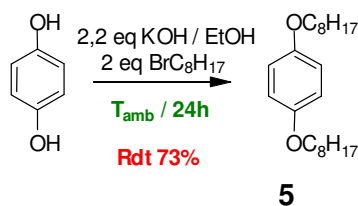


Figure 47 : Synthèse du 1,4-dioctyloxybenzène

Cette première étape est une réaction de Williamson de formation des éthers, dans laquelle l'étape critique est le passage par un phénolate sensible à la lumière. Le *para*-dioctyloxybenzène¹³ (**5**) est finalement obtenu avec un rendement de 73% (Figure 47).

2.1.1 Segment conjugué de type phénylèneéthynylène

Après la double réaction de formation d'éthers de Williamson, une dibromation est effectuée pour obtenir le 1,4-dibromo-2,5-dioctyloxybenzène¹³ (**6**) avec un rendement de 90% (Figure 48).

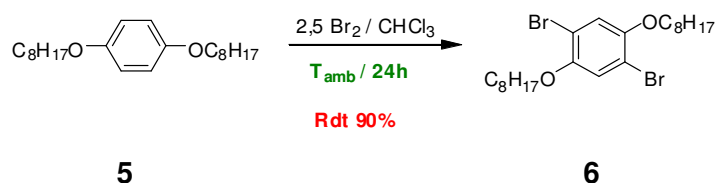


Figure 48 : Synthèse du 1,4-dibromo-2,5-dioctyloxybenzène

Le double couplage du 1,4-dibromo-2,5-dioctyloxybenzène (**6**) avec deux équivalents de phénylacétylène commercial conduit à la molécule (**2**) avec un rendement de 78%. Il s'agit d'une réaction de couplage de Sonogashira dans laquelle les espèces catalytiquement actives sont le Pd(PPh₃)₄ et le CuI, la di-*iso*-propylamine agit comme base et co-solvant.¹⁴

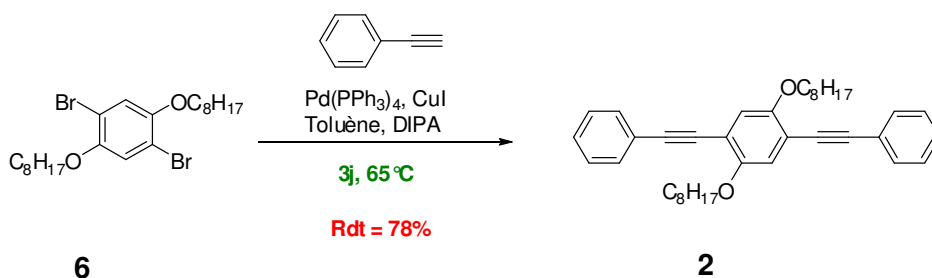


Figure 49 : Schéma de synthèse de la molécule phénylèneéthynylène (**2**)

Ce composé (**2**) est obtenu finalement après 3 étapes avec un rendement global de 51%.

2.1.2 Segment conjugué de type phénylènevinylène

La préparation du 1,4-bis(bromométhyl)-2,5-dioctyloxybenzène (**7**) est effectuée en présence de 2 équivalents de formaldéhyde en milieu acide acétique – acide bromhydrique pour fournir le composé attendu (**7**) avec un rendement de 75%.¹⁵

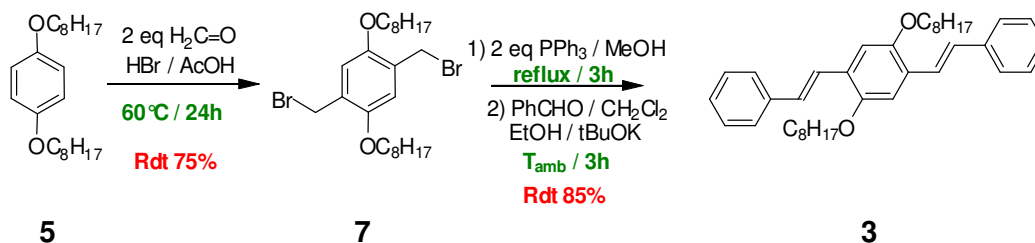


Figure 50 : Synthèse du phénylènevinylène (**3**)

La seconde étape est une réaction de Wittig qui fournit la molécule (**3**) avec un rendement de 85%. Le phénylènevinylène (**3**) est finalement obtenu en 3 étapes avec un rendement global de 47%.

2.1.3 Segment conjugué de type phénylèthiénylène

Le 1,4-diiodo-2,5-dioctyloxybenzène (**8**) est obtenu avec un rendement de 95% à partir du *para*-dioctyloxybenzène (**5**) selon une réaction d'iodation en milieu acide.¹⁶

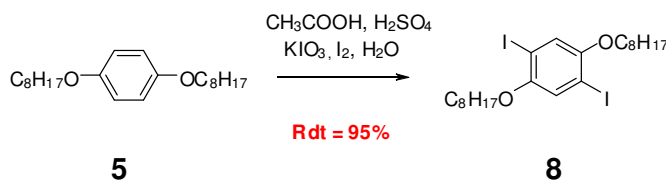


Figure 51 : Synthèse du 1,4-diiodo-2,5-dioctyloxybenzène

Le 1,4-diiodo-2,5-dioctyloxybenzène (**8**) est ensuite mis en réaction avec 2,5 équivalents d'acide thiophèneboronique selon un couplage de Suzuki catalysé au palladium. Le composé (**9**) est obtenu avec un rendement de 88%. Le dérivé bromé (**10**) est obtenu après réaction avec 2,1 équivalents de N-bromosuccinimide au reflux du dichlorométhane avec un rendement de 89%.¹⁷

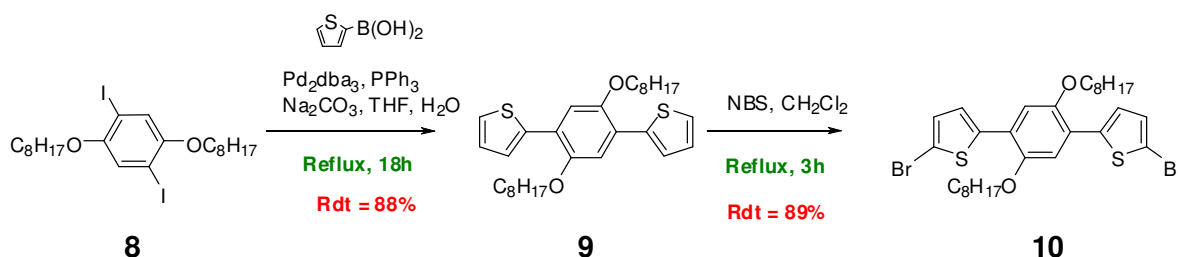


Figure 52 : Synthèse du 5,5'-(2,5-dioctyloxy-1,4-phénylène)bis(2-bromothiophène)¹⁷

La molécule (**4**) a été obtenue après réaction de l'acide benzène boronique (commercial) sur le composé dibromé (**10**) en présence de palladium avec un rendement de 52 %.⁶

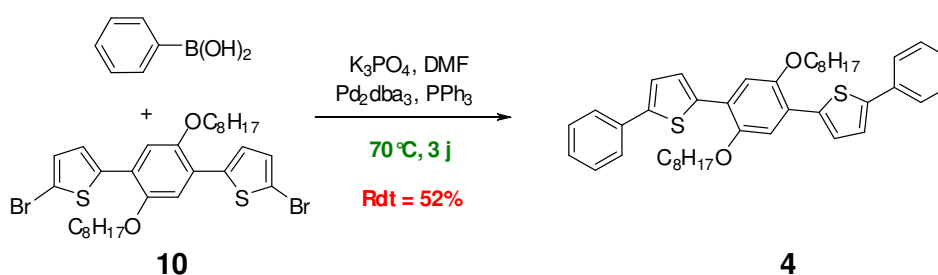


Figure 53 : Synthèse de la molécule phénylèneéthynylène (**4**)

Le phénylèneéthynylène (**4**) est obtenu finalement après 5 étapes avec un rendement global de 28%.

2.2 Etude des propriétés photophysiques et des performances de détection

2.2.1 Propriétés photophysiques en solution

Les chaînes octyloxy ont été choisies, comme nous l'avons déjà dit en introduction, afin de conférer aux molécules une solubilité suffisante. Ces substituants peuvent, en outre, modifier leurs propriétés photophysiques.

Parmi les trois molécules étudiées, seule, à notre connaissance, une molécule de structure voisine de (**2**) possédant des chaînes OC_6H_{13} (et non pas OC_8H_{17}) a fait l'objet d'une étude approfondie de ses propriétés photophysiques.^{18,19}

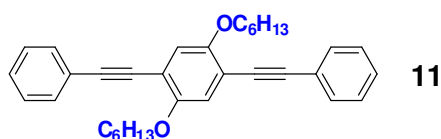


Figure 54 : Structure du phénylèneéthynylène substitué par des chaînes hexyloxy

Ces auteurs ont déterminé les caractéristiques photophysiques de ce composé en solution dans le toluène. Elles sont reportées dans le Tableau 7.

Tableau 7 : Caractéristiques photophysiques du phénylène substitué par des chaînes hexyloxy (**11**) dans le toluène décrite par Kamat et al..¹⁸

λ_{max}^{abs}	ϵ	$\lambda_{max}^{émis}$	τ_f^a	Δ_{Stokes}^a	ϕ ($\lambda_{exc}=355$ nm)
367 nm	31 000 M ⁻¹ cm ⁻¹	401 nm	1,43 ns ¹⁸ 1,37 ns ¹⁹	2310 cm ⁻¹ ¹⁸ 2130 cm ⁻¹ ¹⁹	0,66±0,06

La molécule (**11**) présente deux bandes d'absorption centrées à 300 et 360 nm tandis que la même molécule non substituée présente une seule bande d'absorption dans la région 250-350 nm. Une observation tout à fait analogue concernant l'allure des bandes d'absorption dans la série phénylènevinylène a été rapportée dans la littérature.⁵

Nous avons enregistré les spectres d'absorption et d'émission des composés (**2**), (**3**) et (**4**). A titre d'exemple, nous avons reproduit sur la Figure 55, les spectres d'absorption des composés (**1**) et (**2**).

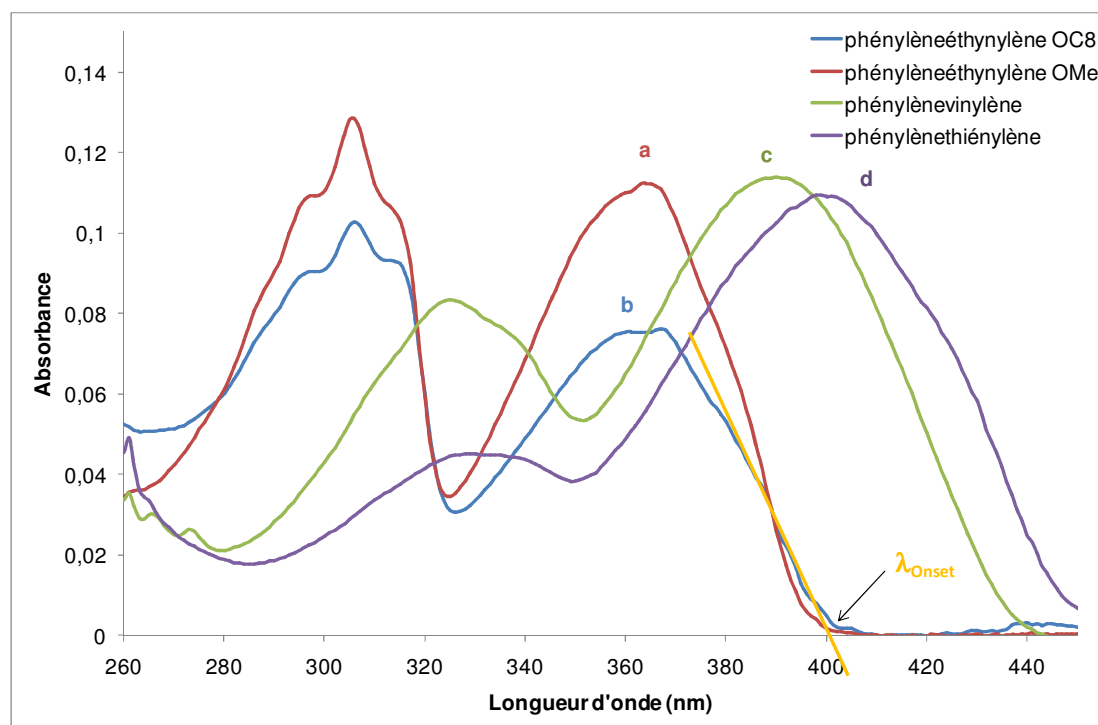


Figure 55 : Spectre d'absorption UV-Vis dans le THF des phénylèneéthynylènes à chaînes méthoxy (**1**) (courbe a), octyloxy (**2**) (courbe b), du phénylènevinylène (**3**) (courbe c) et du phénylènethiénylène (**4**) (courbe d)

Les phénylènes (**1**) et (**2**), substitués respectivement par deux méthoxy ou deux octyloxy, présentent un spectre d'absorption UV-Vis analogue (Figure 55). Deux bandes d'absorption sont distinguables, la plus énergétique entre 275 et 325 nm qui possède des transitions vibroniques de structure partiellement résolue et la seconde entre 330 et 390 nm

^a Les valeurs sont légèrement différentes pour les mêmes molécules dans le toluène publiées dans deux articles différents. Les références des articles sont rapportés à côté des valeurs.

avec un maximum centré à 366 nm. L'ensemble des données que nous avons déterminées pour chacun des segments conjugués **(2)**, **(3)** et **(4)** sont rassemblées dans le Tableau 8.

Tableau 8 : propriétés optiques des trois molécules étudiées en solution dans le THF

	λ_{abs}^{max}	Gap optique (λ_{abs}^{onset})	λ_{em}^{max} (λ_{ex})	Δ_{Stokes}^a (cm ⁻¹)
Phénylène éthynylène (2)	367 nm	3,10 eV (400 nm)	399 nm (367 nm)	2185
Phénylène vinylène (3)	390 nm	2,85 eV (435 nm)	439 (390 nm)	2862
Phénylène thiénylène (4)	398 nm	2,76 eV (449 nm)	445 nm (398 nm)	2654

Les longueurs d'onde d'absorption maximale et d'émission maximale que nous avons déterminées pour le composé **(2)**, sont identiques à celles publiées par Sudeep.¹⁸ De plus, le déplacement de Stokes^b mesuré dans le THF est proche de celui déterminé par Sudeep dans le toluène.²⁰ La comparaison des déplacements de Stokes, nous indique que le phénylèneéthynylène est la molécule qui subit la relaxation la plus faible à l'état excité. Cela s'explique par le fait qu'il s'agit de la plus rigide des trois molécules étudiées.

Le phénylèneéthynylène **(2)** présente une bande d'absorption plus énergétique (367 nm) que le phénylènevinylène **(3)** et le phénylènethiénylène **(4)** (390 et 398 nm respectivement). Cette bande d'absorption maximale correspond à la transition HOMO→LUMO lors de l'absorption d'un photon d'énergie équivalente. Par voie de conséquence, l'écart énergétique entre le niveau HOMO et le niveau LUMO appelé « *gap* » peut être déterminé à partir des données spectrales du composé. Dans ce cas, il s'agit du « *gap* optique ». Cette valeur est calculée en traçant la tangente extrême de la courbe d'absorption sur l'axe des longueurs d'ondes (Figure 55). Le point de l'axe des abscisses par lequel passe cette tangente (λ_{onset}) est ensuite converti d'une longueur d'onde (nm) vers une énergie (eV) à l'aide de la relation suivante :

^a Il s'agit de l'écart, exprimé en nombre d'onde (cm⁻¹) entre le maximum de la bande d'absorption de plus grande longueur d'onde et le maximum d'émission de fluorescence.

^b Le déplacement de Stokes fournit de l'information sur la géométrie des états excités. Par exemple, lorsque le moment dipolaire d'une molécule fluorescente est plus important à l'état excité qu'à l'état fondamental, le déplacement de Stokes augmente avec la polarité du solvant. Ceci s'explique par le fait que la molécule à l'état excité subit une stabilisation grâce aux molécules de solvant se trouvant à proximité. Les molécules de solvant peuvent réorienter leur dipôle autour du fluorophore excité ce qui tend à le stabiliser d'autant plus que le solvant possèdera une constante diélectrique (ϵ) importante. Le fluorophore retourne alors à son état électronique fondamental en émettant un photon d'énergie plus faible que celui absorbé à cause de la relaxation à l'état excité. L'émission tend vers le rouge (déplacement bathochrome).

$$E(\text{eV}) = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = \frac{6,626 \times 10^{-34} (\text{J} \cdot \text{s}) \times 2,997 \times 10^8 (\text{m} \cdot \text{s}^{-1})}{1,602 \times 10^{-19} (\text{J}) \lambda (\text{m})} = \frac{1239,8}{\lambda (\text{nm})}$$

Il apparaît que le phénylèneéthynylène (**2**) possède le plus grand *gap* optique (3,10 eV) et le phénylèneéthiénylène le plus faible (2,76 eV).

Les trois fluorophores synthétisés émettent dans le visible avec un fort déplacement de Stokes, ce qui les rend utilisables dans un capteur fluorimétrique pour la détection de nitroaromatiques. Nous allons nous intéresser, dans le paragraphe suivant, à l'inhibition de fluorescence de ces composés lors de l'addition de DNT en solution.

2.2.2 Etude de l'inhibition de fluorescence lors de l'addition de DNT en solution

Afin d'éviter une analyse systématique et quelque peu rébarbative de chacun des trois composés, nous allons décrire complètement le phénylèneéthynylène (**2**) en présentant les différents spectres et graphes s'y rapportant puis nous décrirons plus rapidement les deux autres molécules avant de dresser un bilan de leurs propriétés à l'aide de tableaux. La méthodologie suivie pour chacun des composés a été la même.

L'excitation à plusieurs longueurs d'ondes (360, 370, 380 et 390 nm) d'une solution de phénylèneéthynylène (**2**) fournit toujours le même spectre d'émission de fluorescence. Cette observation permet de garantir qu'il n'y a qu'une seule espèce émissive présente en solution et que, par conséquent, le composé est pur (Figure 56).

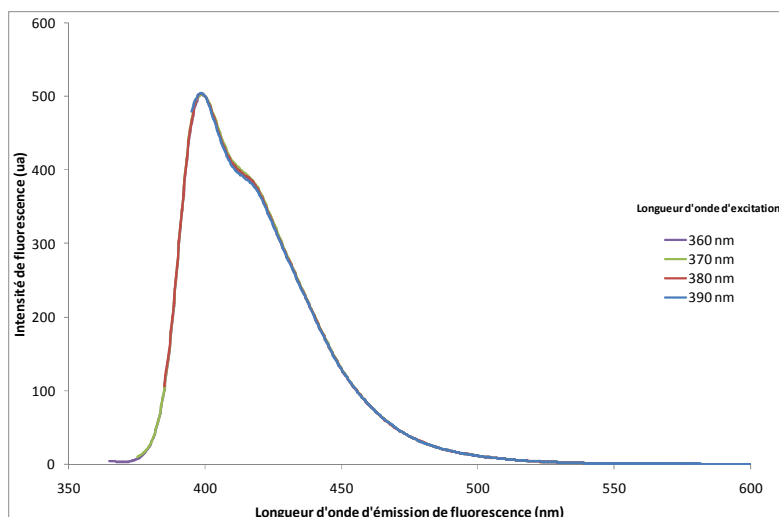


Figure 56 : Spectre d'émission de fluorescence du phénylèneéthynylène (**2**) dans du THF à 10^{-5} M à différentes longueurs d'onde d'excitation (360, 370, 380 et 390 nm)

Lorsqu'à une solution à 10^{-6} M de fluorophore **(2)** dans le THF, sont ajoutés plusieurs aliquotes^a de concentration croissante en 2,4-dinitrotoluène (DNT), nous observons une chute de l'intensité d'émission du fluorophore (Figure 57). Cette chute est d'autant plus importante que la concentration en DNT dans la cellule de mesure est forte.

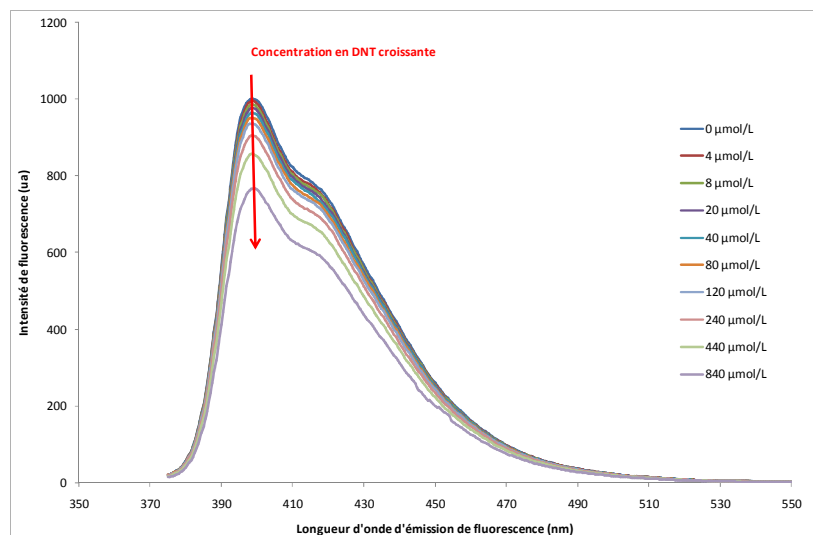


Figure 57 : Inhibition de fluorescence d'une solution de phénylèneéthynylène **(2)** 10^{-6} M dans du THF par addition croissante de DNT. ($\lambda_{ex}=367$ nm)

Étudions tout d'abord l'évolution du spectre d'absorption de la molécule **(2)** en solution dans le THF, lors de l'addition de DNT. Rappelons que le spectre d'absorption de ce composé présente, comme on peut le voir sur l'encadré de la Figure 58, deux bandes d'absorption à 304 et 367 nm. Le spectre du DNT présente une bande d'absorption centrée à 244 nm. À mesure que la concentration en DNT augmente dans la cuve, cette bande d'absorption correspondant au nitroaromatique augmente et s'élargit jusqu'à venir perturber de façon non négligeable l'absorbance à 367 nm où se situe la bande d'absorption maximale du fluorophore.

^a L'addition d'aliquotes est effectuée avec de très faibles volumes (μ L) de solutions fortement concentrées de DNT afin de négliger les variations de volume dans la cuve.

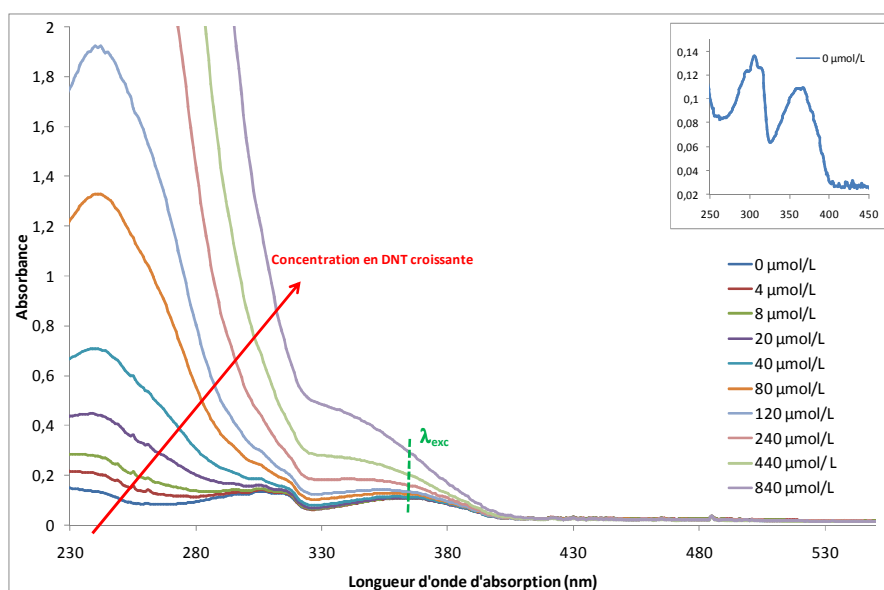


Figure 58 : Spectres d'absorption UV-Vis de solutions de phénylène éthynylène (**2**) 10^{-6} M dans du THF avec des concentrations croissantes de DNT

Cette augmentation de l'absorbance de la solution à 367 nm (λ_{abs}^{max}) donne lieu à un effet de *filtre interne*²¹ lors de l'étude des propriétés photophysiques de cette molécule. Cet effet résulte de l'absorption par le DNT d'une partie de la lumière utilisée pour exciter le fluorophore. En conséquence, le fluorophore reçoit une quantité de lumière plus faible et donc l'émission de fluorescence en sera d'autant diminuée. Cet effet de filtre interne est responsable en partie de la chute d'intensité de fluorescence présentée dans la Figure 57 puisque l'intensité de fluorescence émise est proportionnelle à l'intensité de lumière absorbée par le fluorophore. Elle peut être calculée par la relation suivante, où I_{Fluo} désigne l'intensité de fluorescence, Φ_{Fluo} le rendement quantique de fluorescence, I_0 l'intensité de lumière absorbée par le fluorophore, ε le coefficient d'absorption molaire, l le trajet optique et c la concentration en fluorophore.

$$I_{Fluo} = \Phi_{Fluo} \cdot I_0 \cdot \varepsilon \cdot l \cdot c$$

Pour la plupart des fluorophores, le rendement quantique de fluorescence et le spectre d'émission sont indépendants de la longueur d'onde d'excitation. Ainsi, le spectre d'excitation du fluorophore isolé en solution diluée est superposable à son spectre d'absorption.²² Or, en enregistrant le spectre d'excitation^a du phénylène éthynylène (**2**) en présence de DNT, l'effet de filtre interne apparaît de façon non équivoque. Il apparaît clairement que la plus énergétique des deux bandes d'excitation du fluorophore (de 275 à 325 nm) est plus diminuée que la seconde (330 à 390 nm) lorsque la concentration en DNT augmente (Figure 59). Ceci est une conséquence de la plus forte absorption de la lumière excitatrice vers les petites longueurs d'onde que vers les fortes où le DNT absorbe moins.

^a L'émission de fluorescence est fixée à 399 nm

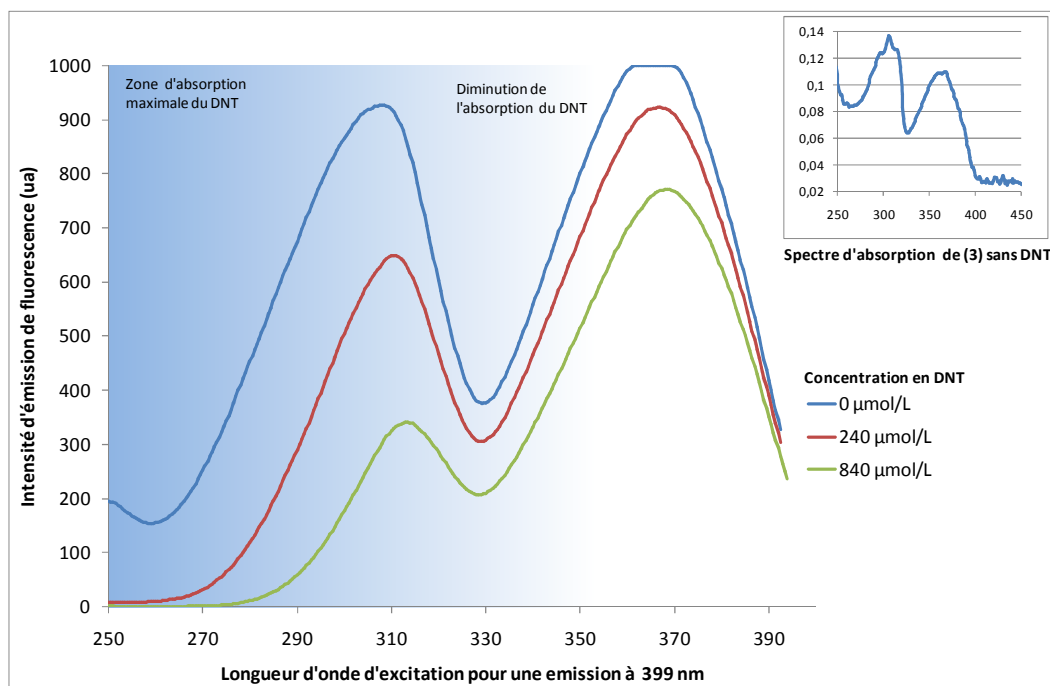


Figure 59 : Spectre d'excitation du phénylène éthynylène (2) pour une émission à 399 nm avec différentes concentrations en DNT

Lorsque nous traçons à quatre longueurs d'ondes différentes (360, 370, 380 et 390 nm) l'absorbance de la solution en fonction de la concentration en DNT, il apparaît une droite (Figure 60). L'absorption de la solution contenant du DNT est d'autant plus importante que la longueur d'onde de travail est faible.

Initialement sans DNT, la cuve ne contient que le fluorophore dans le THF, l'absorbance de la solution à la longueur d'onde λ est définie comme suit :

$$A_{Initial}^{\lambda} = A_{Fluorophore}^{\lambda} = \varepsilon_{Fluorophore}^{\lambda} \times l \times c_{Fluorophore}$$

Comme tout au long du dosage, la cuve reste la même et que nous considérons que les variations de volume sont négligeables, $A_{Fluorophore}^{\lambda}$ est une constante.

Pour chaque concentration en DNT, l'absorbance de la solution est $A_i^{\lambda} = A_{Fluorophore}^{\lambda} + A_{i\ DNT}^{\lambda}$

$$\text{Avec } A_{i\ DNT}^{\lambda} = \varepsilon_{DNT}^{\lambda} \times l \times C_{i\ DNT}$$

Donc, finalement nous pouvons exprimer l'absorbance de la solution à la longueur d'onde λ pour des concentrations en DNT variables de la façon suivante :

$$A_i^{\lambda} = A_{Fluorophore}^{\lambda} + \varepsilon_{DNT}^{\lambda} \times l \times C_{i\ DNT}$$

Cette équation permet de bien mettre en évidence que les droites observées dans la Figure 60 ont un coefficient directeur qui correspond à $\varepsilon_{DNT}^{\lambda} \times l$ et l'ordonnée à l'origine correspond à l'absorbance du fluorophore sans DNT à la longueur d'onde d'absorption λ .

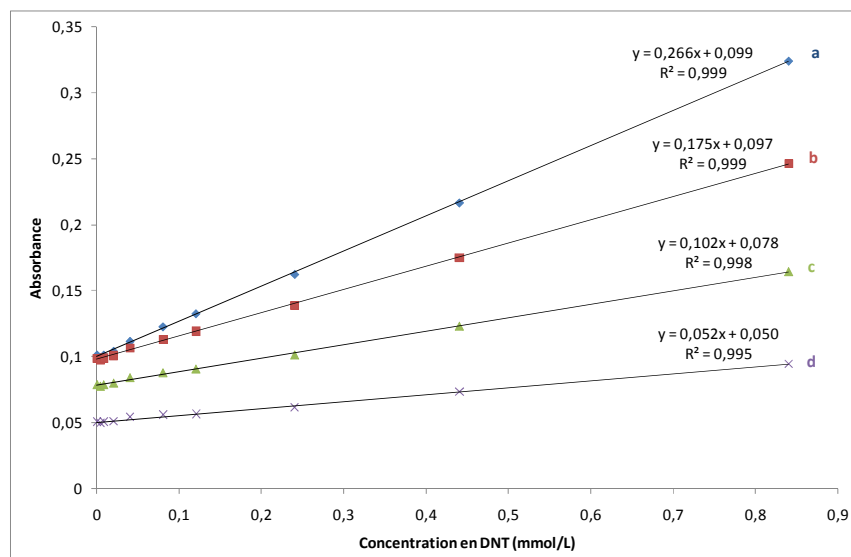


Figure 60 : Absorbance d'une solution de phénylèneéthynylène dans du THF à différentes longueur d'onde et pour des concentrations croissantes de DNT. Absorbance à 360 nm (a). Absorbance à 370 nm (b). Absorbance à 380 nm (c). Absorbance à 390 nm (d).

Un autre effet de filtre interne pourrait se manifester également sur la lumière émise par le fluorophore : il s'agirait là plus particulièrement de *réabsorption interne*. Ce phénomène est observé lorsqu'une substance présente en solution absorbe dans la bande d'émission du fluorophore. Dans notre cas, il serait improbable que le DNT réabsorbe partiellement les longueurs d'ondes émises par les fluorophores dans le domaine 390-500 nm. C'est d'ailleurs le cas puisque nous n'observons expérimentalement ni de modification des maxima d'émission ni de modification de l'allure du spectre de fluorescence. Nous pouvons donc considérer qu'il n'y a pas de réabsorption interne dans notre cas.

Les mesures d'absorbance (Figure 60) vont nous permettre de corriger l'intensité de fluorescence du filtre interne afin de pouvoir bien observer quels autres phénomènes photophysiques ont lieu entre les fluorophores et le DNT en solution.

Nous venons de voir que l'absorption de la solution à la longueur d'onde d'excitation du fluorophore augmente avec la concentration de l'inhibiteur. Cela crée par conséquent une inhibition apparente, et augmente par conséquent les valeurs réelles des constantes d'inhibition de Stern-Volmer (K_{sv}). L'inhibition de fluorescence ainsi que les constantes de Stern-Volmer sont définies dans le détail en annexe B. Afin de discerner l'effet de filtre interne de l'inhibition, nous devons appliquer une correction adéquate. Borissevitch²¹ a publié une étude dans laquelle il est confronté au même problème. Il étudie l'inhibition de fluorescence du dipyridamole par un radical nitroxy stable, le TEMPO, et a corrigé l'influence de l'absorption de lumière par l'inhibiteur sur les valeurs de constantes de Stern-Volmer. Il apparaît que les valeurs de ces constantes non corrigées peuvent être augmentées jusqu'à 50% par le filtre interne par rapport aux valeurs corrigées. De plus, les valeurs non corrigées de K_{sv} dépendent

des longueurs d'ondes d'excitation et d'émission tandis que les valeurs corrigées en deviennent indépendantes.

Dans notre cas, où nous ne subissons le filtre interne qu'en excitation, les constantes de Stern-Volmer corrigées du filtre interne sont obtenues à l'aide des relations suivantes :

$$\frac{I_0}{I_i} \cdot \eta = 1 + K_{SV}[Q]_i \quad \text{avec} \quad \eta = \frac{A_{x_0}(1-10^{-A_{x_i}})}{A_{x_i}(1-10^{-A_{x_0}})}$$

I_0 est l'intensité d'émission de fluorescence sans DNT, I_i est l'intensité de fluorescence pour une concentration $[Q]_i$ connue de DNT, K_{SV} est la constante de Stern-Volmer, η est le facteur correctif pour l'excitation seulement, A_{x_0} est l'absorbance du fluorophore sans DNT à la longueur d'onde d'excitation et A_{x_i} est l'absorbance de la solution (fluorophore + DNT à la concentration $[Q]_i$ connue) à la longueur d'onde d'excitation. La démonstration de ce facteur correctif est décrite dans la publication.²¹

Prenons l'exemple de l'étude du phénylèneéthynylène (**2**) dans le THF à 10^{-6} M. Le fluorophore est excité à 380 nm et l'intensité d'émission de fluorescence est mesurée à 399 nm. La Figure 60 **c** indique l'absorbance de la solution à 380 nm. Initialement, sans DNT, $A_{x_0}=0,07$ puis l'absorbance de la solution à 380 nm augmente à mesure que la concentration en DNT augmente, toutes les valeurs de A_{x_i} sont donc mesurées pour chaque concentration $[Q]_i$. Nous sommes donc à ce moment là en mesure de calculer le facteur correctif η . Les intensités de fluorescence à 399 nm ont été mesurées sans DNT, (I_0), puis pour chaque concentration de $[Q]_i$ DNT, (I_i).

Nous avons vérifié par ailleurs, que le rapport des aires des bandes d'émission était toujours égal au rapport des intensités d'émission de fluorescence à la longueur d'onde d'émission maximale. De plus, nous avons également remarqué que la concentration en fluorophore dans la gamme 10^{-5} - 10^{-7} M n'influence pas l'inhibition de fluorescence.

La Figure 61 représente le tracé des rapports d'intensité I_0/I_i corrigés **b** et non corrigés **a** par le facteur correctif η en fonction de la concentration en DNT $[Q]_i$. Il apparaît que la pente de la droite non corrigée est plus importante que la pente de la droite ayant subi la correction du filtre interne. Ainsi, nous avons obtenu la valeur réelle de la constante de Stern-Volmer (K_{SV}) corrigée de l'effet de filtre interne.

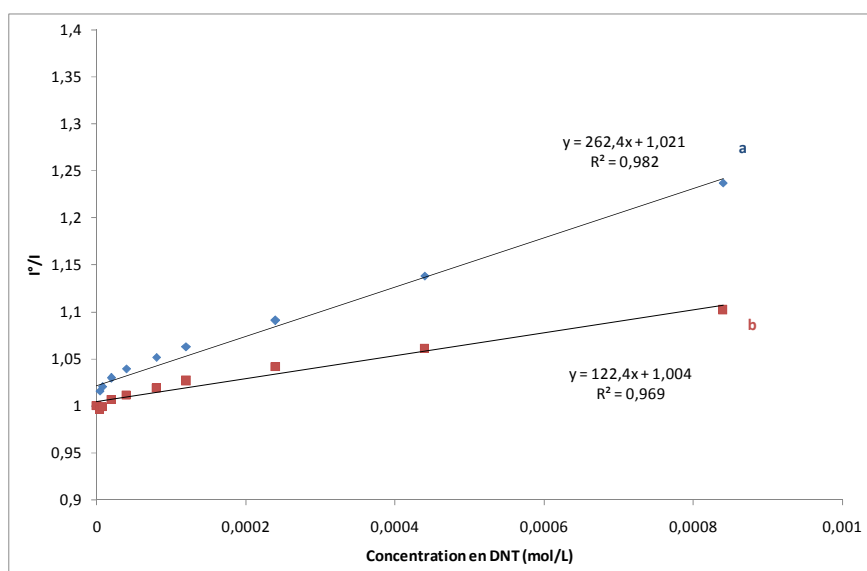


Figure 61 : Tracé du rapport d'intensité de fluorescence sans DNT et avec DNT pour chaque concentration de DNT pour la molécule phénylèneéthynylène lors d'une excitation à 380nm et d'une mesure d'intensité à 399 nm. Sans correction du filtre interne (a). En corrigeant le filtre interne (b).

La constante de Stern-Volmer, sans tenir compte de l'effet de filtre interne est de 262 L.mol^{-1} lorsque l'on étudie le phénylène éthynylène dans le THF en l'excitant à 380 nm et en mesurant l'intensité d'émission à 399 nm. Une fois la correction du filtre interne apportée, la constante de Stern-Volmer réelle est de 122 L.mol^{-1} .

Nous avons effectué ce calcul pour quatre longueurs d'ondes d'excitation différentes (360, 370, 380 et 390 nm). Les résultats correspondant aux constantes de Stern-Volmer avec et sans corrections figurent dans le tableau suivant :

Tableau 9 : Comparaison des constantes de Stern-Volmer corrigées et non corrigées du filtre interne pour quatre longueurs d'onde d'excitation différentes

$\lambda_{\text{excitation}}$	Constante de Stern-Volmer corrigée	Constante de Stern-Volmer non corrigée
360 nm	113,5 L.mol^{-1}	474,8 L.mol^{-1}
370 nm	113,3 L.mol^{-1}	347,4 L.mol^{-1}
380 nm	122,4 L.mol^{-1}	262,4 L.mol^{-1}
390 nm	128,7 L.mol^{-1}	207,8 L.mol^{-1}

Il apparaît à la lecture de ce tableau que la constante de Stern-Volmer corrigée du filtre interne est plus faible que la constante non corrigée et cela quelle que soit la longueur d'onde d'excitation. Par conséquent, la présence de nitroaromatique en solution a deux effets, il a un rôle de filtre puisqu'il absorbe partiellement la lumière excitatrice et, de plus, il inhibe la fluorescence du phénylèneéthynylène. C'est cet aspect d'inhibition de fluorescence qui nous intéresse particulièrement pour la détection de traces d'explosifs. Dans le contexte opérationnel des capteurs, les nitroaromatiques seront étudiés à l'état gazeux et extrêmement

dilués (quelques ppb^v). Il n'existe pas de filtre interne dans ces conditions. Ils n'absorbent pas à la longueur d'onde excitatrice, seul l'effet inhibiteur sera donc visible.

D'autre part, il apparaît une forte dépendance de la constante K_{sv} non corrigée par rapport à la longueur d'onde d'excitation puisque la contribution du filtre interne croît avec la diminution de la longueur d'onde d'excitation. La constante corrigée a une valeur qui varie beaucoup moins selon la longueur d'onde d'excitation et nous pouvons considérer qu'elle est invariante, c'est à dire que les variations relevées correspondent à la précision de la mesure de cette dernière, la constante de Stern-Volmer corrigée du filtre interne sera donc de 119 ± 7 L.mol⁻¹.

En résumé, la valeur de la constante de Stern-Volmer du phénylèneéthynylène (**2**) (K_{sv} corrigé= 119 M^{-1}) se situe dans la gamme des valeurs décrites pour les composés organiques conjugués (pyrène et poly(phénylèneéthynylène)s).^{23,24,25,26} Les polysiloles présentent des constantes bien plus élevées.^{27,28} On notera également que les effets de filtre interne ne sont généralement pas décrits dans les publications citées ci-dessus. Nous pouvons raisonnablement supposer sur la base de la bibliographie présentée ci-dessus, que pour des fluorophores appauvris en électrons, la contribution du processus dynamique serait majoritaire sur l'inhibition tandis que pour les molécules enrichies par des substituants donneurs, la contribution majoritaire serait statique.

Toute l'étude présentée précédemment a été effectuée pour les deux autres molécules phénylènevinylène et phénylènethiénylène. Nous avons indiqué dans le Tableau 10 les valeurs des constantes de Stern-Volmer concernant l'étude d'inhibition de fluorescence par le DNT.

Tableau 10 : Inhibition de fluorescence par le DNT en solution dans le THF

	Constantes de Stern-Volmer K_{sv} brutes		Constantes de Stern-Volmer K_{sv} corrigées du filtre interne
	$\lambda_{ex} = 370 \text{ nm}$	$\lambda_{ex} = 390 \text{ nm}$	
Phénylèneéthynylène (2)	347 L.mol ⁻¹	208 L.mol ⁻¹	119 L.mol ⁻¹
Phénylènevinylène (3)	330 L.mol ⁻¹	143 L.mol ⁻¹	73 L.mol ⁻¹
Phénylènethiénylène (4)	269 L.mol ⁻¹	106 L.mol ⁻¹	44 L.mol ⁻¹

Chacune des trois molécules subit les effets du filtre interne, puisque l'on observe la constante de Stern-Volmer non corrigée la plus importante à la longueur d'onde d'excitation la plus faible (370 nm). En nous affranchissant des effets du filtre interne, nous pouvons facilement comparer la propension des 3 différents fluorophores à être inhibés par le DNT en solution. Il apparaît que le phénylène éthynylène (**2**) présente la plus grande constante de Stern-Volmer. Vient ensuite le phénylène vinylène (**3**) et en dernier le phénylène thiénylène (**4**).

3 Substituants des noyaux aromatiques externes

L'étude présentée précédemment a permis de montrer que la triple liaison confère au segment conjugué la meilleure sensibilité vis-à-vis des nitroaromatiques en solution. Par conséquent, nous allons maintenant optimiser ces segments conjugués en travaillant sur les substituants périphériques. Les cinq cibles retenues sont reportées dans la Figure 62 ci-dessous. Parmi les fonctions chimiques qu'il est possible de synthétiser sur des segments conjugués, nous avons retenu quatre fonctions différentes (imide **12**, imine **13**, amide **14** et méthylamine **15**) exerçant des effets électroniques bien différents. Nous conserverons le phénylène (**2**) comme élément de comparaison.

	2	Phénylène
	12 ²⁹	Diimide
	13 ³⁰	Diimine
	14	Diamide
	15	Diamine

Figure 62 : Présentation des cibles envisagées

3.1 Synthèse

Tous les modes opératoires de synthèse ainsi que les caractérisations (T_{fusion} , RMN ^1H et ^{13}C , FTIR, FAB+, analyse élémentaire, UV et Fluo) des molécules synthétisées sont détaillés en Annexe A. Les différentes techniques analytiques utilisées montrent que les composés cibles sont purs.

La synthèse du phénylèneéthynylène (**2**) a déjà été présentée dans la partie 2.1.1 de ce chapitre. Nous allons maintenant nous focaliser sur la synthèse des quatre autres molécules.

Rétrosynthétiquement, nous envisageons une déconnexion entre le carbone éthylnique le plus externe et le substituant aryle. Dans le sens synthétique, au moyen d'un double couplage de Sonogashira, nous faisons intervenir un diacétylénique vrai (**17**) ainsi qu'un halogénure d'aryle (X-Ar). La déconnexion choisie est justifiée par la richesse électronique du dérivé éthylnique qui facilitera le couplage. Le rendement de la réaction sera d'autant augmenté que les halogénures d'aryles posséderont des groupements électroattracteurs et seront des dérivés bromés ou mieux iodés car l'étape d'addition oxydante est facilitée.

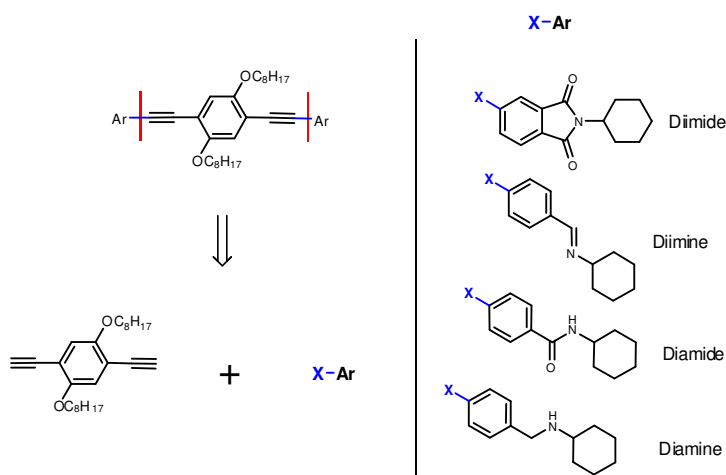


Figure 63 : Stratégie rétrosynthétique initiale

3.1.1 Synthèse du composé diacétylénique

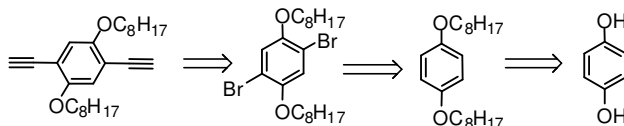
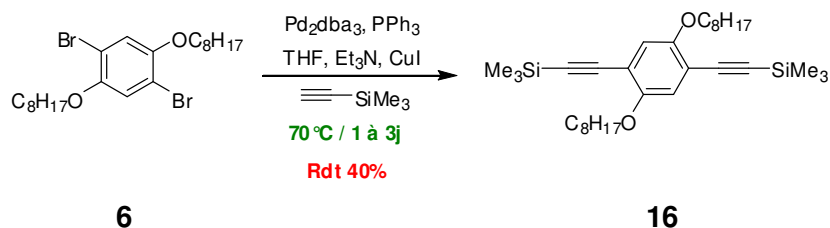
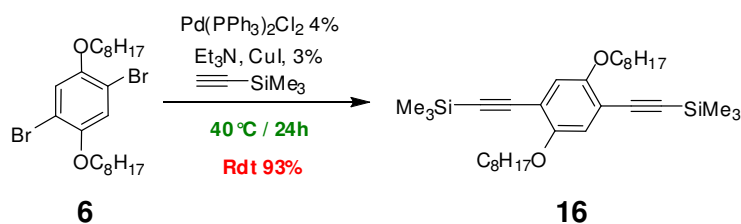


Figure 64 : Schéma rétrosynthétique du 1,4-diéthynyl-2,5-dioctyloxybenzène

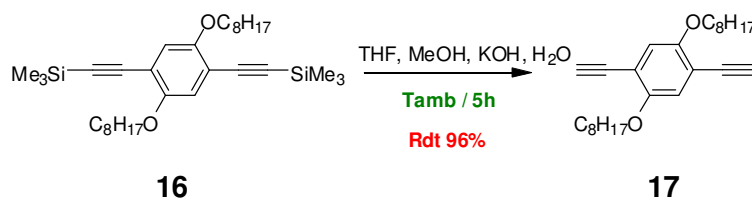
Dans le sens synthétique, après une double réaction de formation d'éthers de Williamson (Figure 47), une double bromation est effectuée pour obtenir le 1,4-dibromo-2,5-dioctyloxybenzène (**6**) (Figure 48). Ce dernier est ensuite introduit dans un couplage de Sonogashira (Figure 65) afin de fonctionnaliser le composé (**6**) en un diacétylénique protégé (**16**) que l'on déprotégera pour les étapes suivantes. L'étape du couplage entre le composé (**6**) et le triméthylsilylacétylène présente un faible rendement dans les conditions décrites (Figure 65). La purification a conduit à l'obtention de plusieurs fractions, la plus pure a été prise en compte pour déterminer le rendement. La génération de l'espèce catalytique active « Pd(PPh₃)₂ » par échange de ligand utilisé ici ne semble pas être la meilleure voie.

Figure 65 : Réaction de couplage de Sonogashira pour la formation du composé **16**

Afin d'optimiser le rendement de cette étape de synthèse, nous avons changé de système catalytique en utilisant $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$, car selon la littérature, de meilleurs rendements et par conséquent une purification plus simple peuvent ainsi être obtenus.³¹ L'espèce active « $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2$ » est en effet produite par réduction *in situ* de $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ et non plus par échange de ligands. L'utilisation de ce complexe organométallique permet d'obtenir le composé (**16**) de façon majoritaire. La purification devient plus simple et le rendement bien meilleur (Figure 66).

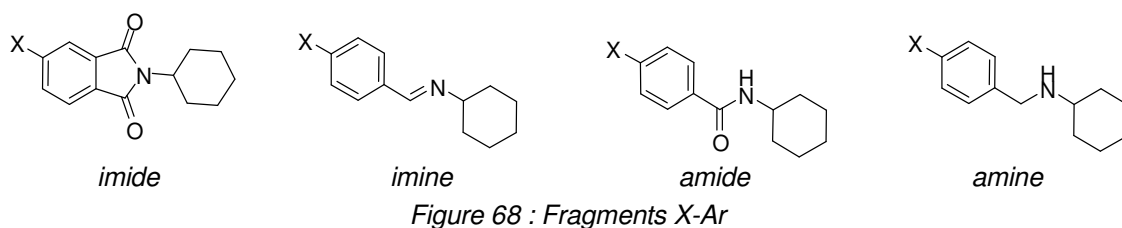
Figure 66 : Réaction de couplage de Sonogashira³¹

L'étape de déprotection est simplifiée au point de vue expérimental et donne lieu à un très bon rendement. Cela est probablement dû au fait que le catalyseur utilisé dans l'étape précédente génère moins de produits secondaires préjudiciables à la déprotection du motif triméthylsilyl (Figure 67).

Figure 67 : Déprotection des fonctions éthynyliques³¹

3.1.2 Synthèse des fragments halogénures d'aryles (X-Ar)

Les quatre halogénures d'aryles identifiés pour être couplés au diacétylénique obtenu précédemment (**17**) sont les suivants (Figure 68).



Les précurseurs des molécules diimine (**13**) et diamine (**15**) sont préparés comme suit (Figure 69). La condensation du *para*-bromobenzaldéhyde sur la cyclohexylamine fournit l'imine correspondante avec un rendement de 87%. La réduction de l'imine en présence de borohydrure de sodium fournit l'amine correspondante avec un rendement de 94%.

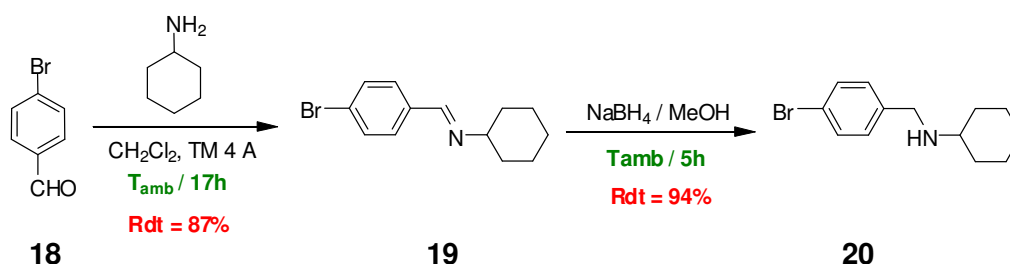


Figure 69 : Synthèse du *N*-(4-bromo-benzylidène)-iminocyclohexane et du *N*-(4-bromo-benzylidène)-aminocyclohexane³²

Le composé précurseur de la cible diamide (**14**) est synthétisé comme ci-après (Figure 70) en effectuant une attaque de la cyclohexylamine sur le chlorure de l'acide *para*-iodobenzoïque.

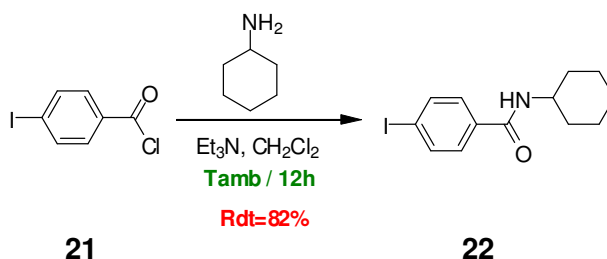


Figure 70 : Synthèse du *N*-cyclohexyl-4-iodo-benzamide

L'amide formé (**22**) présente une très faible solubilité dans le dichlorométhane ainsi que dans le toluène (Figure 82). L'utilisation d'un dérivé bromé devrait permettre d'améliorer la solubilité de l'amide. La synthèse de l'amide bromé est analogue à celle du dérivé iodé.

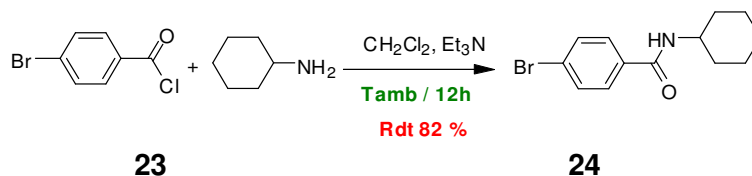


Figure 71 : Synthèse du *N*-cyclohexyl-4-bromobenzamide

Le composé (**28**), précurseur de la cible diimide (**12**), est préparé en trois étapes comme suit (Figure 72). Après une bromation de l'anhydride phthalique³³ le composé (**26**) récupéré est

cyclisé en présence de chlorure de thionyle pour fournir l'anhydride 3-bromophtalique (**27**) avec un rendement de 64%.

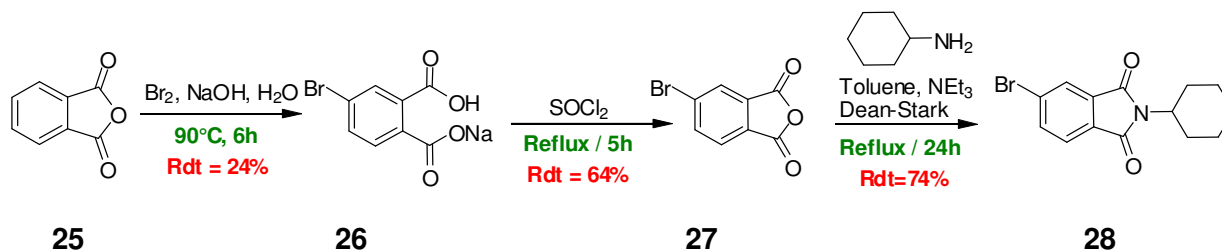


Figure 72 : Synthèse du *N*-cyclohexyl-3-bromophtalimide²⁹

La condensation de la cyclohexylamine sur l'anhydride (**27**) fournit le phtalimide correspondant (**28**) avec un rendement de 74%.²⁹

3.1.3 Couplages

Cette dernière étape de couplage de Sonogashira devrait nous permettre d'obtenir les quatre cibles attendues.

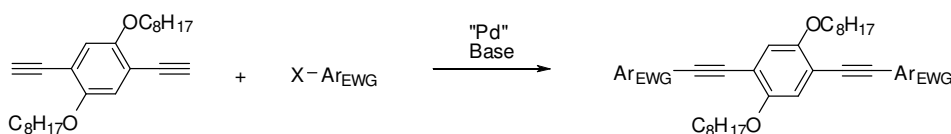


Figure 73 : Schéma général du couplage de Sonogashira

La molécule diimide (**12**) est obtenue par couplage catalysé au palladium et au cuivre du *N*-cyclohexyl-3-bromophtalimide (**28**) avec le diacétylénique (**17**) en présence d'une amine (Figure 74). Le composé attendu est obtenu avec un rendement de 84%.²⁹

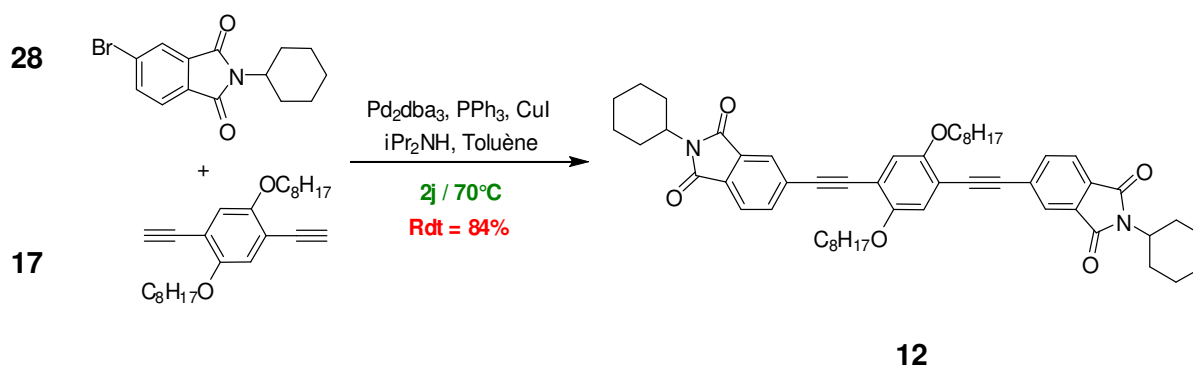


Figure 74 : Synthèse du 2,5-bis[octyloxy]-1,4-bis[éthynyl]-5-(2-cyclohexyl-isoindole-1,3-dione) benzène

L'espèce catalytiquement active « Pd(PPh₃)₂ » est générée par échange de ligands. La molécule (**12**) est obtenue par une synthèse convergente à deux branches de 8 étapes avec un rendement global de 10%.

Nous avons suivi des conditions opératoires identiques pour obtenir la diimine (**13**) (Figure 75). Il s'agit d'un couplage entre le N-cyclohexyl-*para*-bromobenzimine (**19**) et le diacétylénique (**17**) qui fournit l'attendu avec un rendement de 39%.

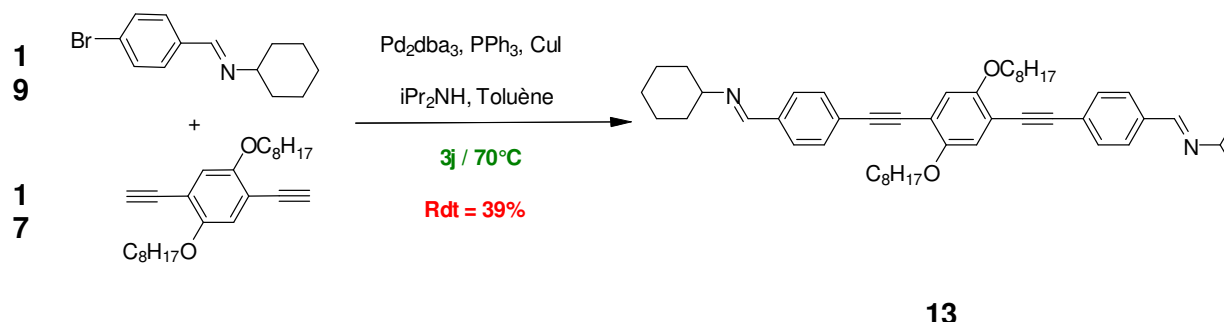


Figure 75 : Synthèse du 2,5-bis(octyloxy)-1,4-bis(éthynyl 4-benzylidèneiminocyclohexane)benzène

La purification du produit de couplage (**13**) n'est pas aisée car la fonction imine est hydrolysable sur colonne de gel de silice. Par ailleurs, le système catalytique choisi n'a pas permis d'obtenir un rendement suffisant pour purifier directement par cristallisation. Par conséquent, nous avons tenté une purification sur colonne d'exclusion stérique avec des billes en polystyrène Biobeads[®] de porosité adaptée puisque la molécule attendue est de masse bien supérieure à celle des produits de départ.^a Cependant, cette méthode n'est pas suffisamment performante sur ces molécules, et nous récupérons une fraction très enrichie en (**13**) d'après la RMN ^1H mais dont la cristallisation n'est toutefois pas possible. Cette voie n'est pas satisfaisante puisque nous devons récupérer nos produits avec une pureté suffisante pour effectuer les études de détection en solution.

Deux voies se sont offertes à nous pour améliorer la synthèse de la molécule (**13**), il s'agit soit de changer de système catalytique, soit de modifier la stratégie de synthèse.

Première voie : Catalyseur

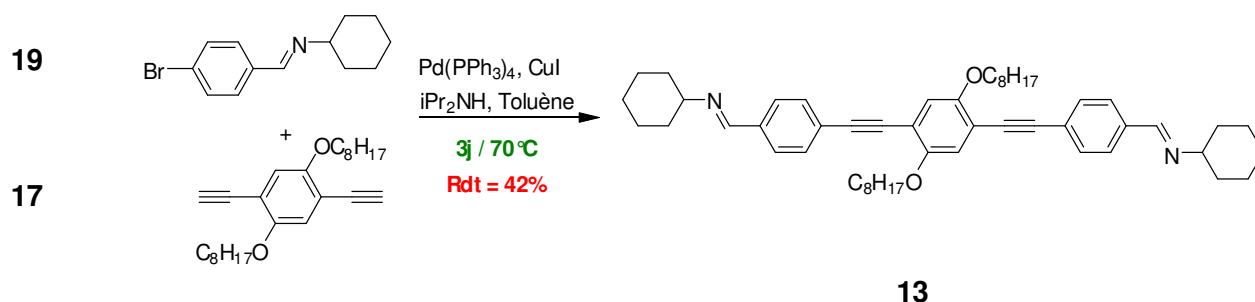


Figure 76 : Modification du système catalytique³⁰

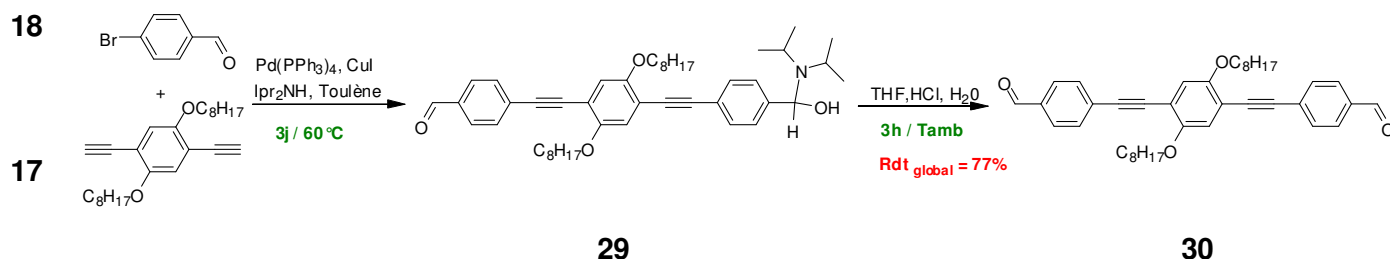
Nous avons choisi d'utiliser le catalyseur $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ pour effectuer nos couplages. Les réactions sont généralement plus propres et donc plus faciles à traiter, en revanche, la stabilité du complexe organométallique nécessite un soin particulier (conservation à l'abri de la lumière,

^a Billes de polystyrène avec comme solvant le THF, non réactif vis-à-vis des fonctions imines

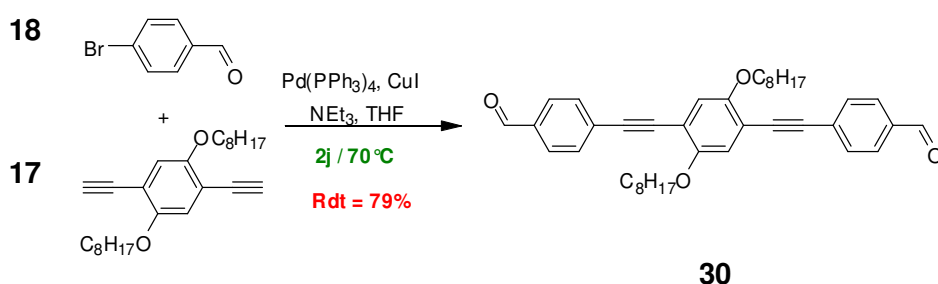
sous azote et au froid). Malgré le fait d'avoir changé de système catalytique, nous ne sommes pas parvenus à obtenir l'attendu (**13**) avec un bon rendement.

Deuxième voie : Stratégie de synthèse

Comme nous l'avons vu sur la Figure 69 l'imine est issue d'une condensation d'un aldéhyde sur une amine. Par conséquent, nous synthétiserons l'aldéhyde (**30**) sur lequel nous effectuerons en dernière étape la condensation de l'amine.



Le rôle qu'occupe l'amine qui intervient comme base et co-solvant lors du couplage de Sonogashira est important. Par conséquent, le choix de cette amine doit être réfléchi. Dans le cas présent, nous avons choisi une base secondaire, la diisopropylamine, qui donne lieu à la formation d'un *gem*-aminocarbinol (**29**) qui n'évolue pas (équilibre cul-de-sac). Par traitement acide, nous formons à nouveau le dialdéhyde (**30**), tandis que le diisopropylammonium passe en phase aqueuse. Il est donc préférable d'utiliser une base tertiaire comme la triéthylamine pour ne pas former cet adduit et éviter les traitements acides. La base de Hünig (diisopropyléthylamine) semble être également un très bon candidat, mais elle n'a pas été testée. Ainsi, la même réaction de couplage dans laquelle nous utilisons la triéthylamine comme base et co-solvant donne l'attendu avec un rendement de 79%.



Cette voie présente l'intérêt notable de pouvoir purifier le dialdéhyde (**30**) et ainsi d'éliminer plus facilement les sels et les dérivés du palladium avant de former l'imine.

Nous avons donc ensuite effectué la condensation de deux équivalents de cyclohexylamine sur le dialdéhyde (**30**) pour obtenir l'imine correspondante (**13**) avec un rendement de 92%.

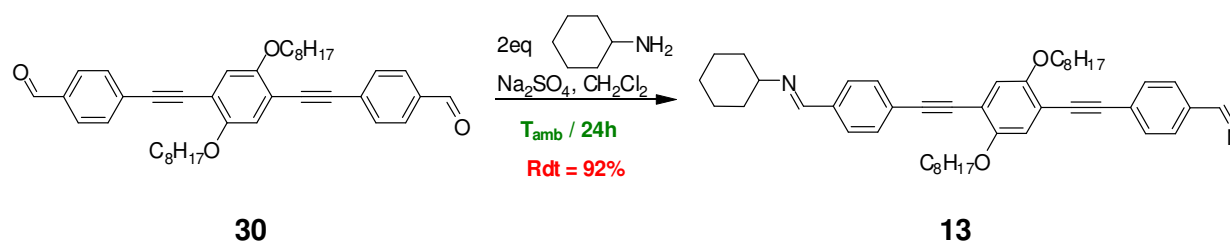


Figure 79 : Formation de la diimine à partir du dialdéhyde

La diimine (**13**) est obtenue en 6 étapes avec un rendement global de 43%.

La synthèse de la diamine (**15**) initialement envisagée était le couplage du bromure d'aryle (**20**) sur le diacétylénique (**17**) dans les conditions classiques de Sonogashira (Figure 80).

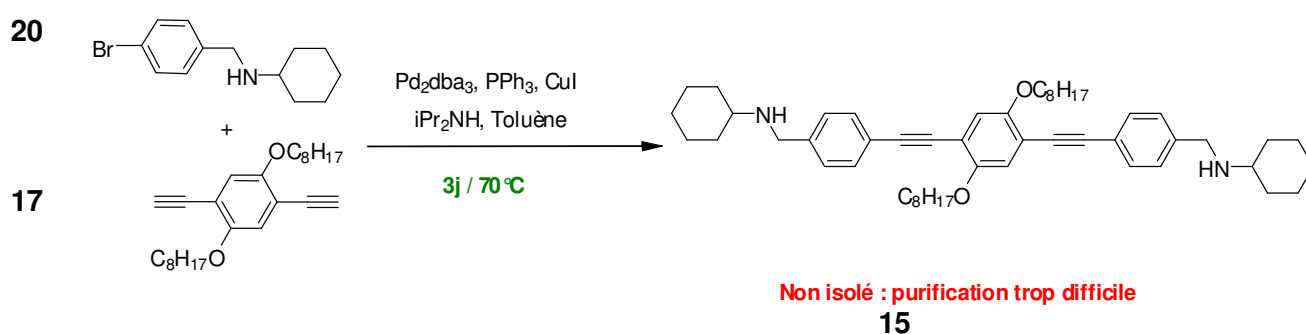
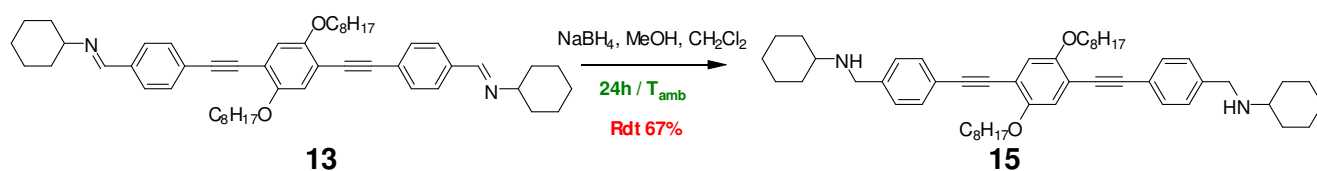


Figure 80 : Synthèse du 2,5-bis[octyloxy]-1,4-bis[éthynyl 4-benzylidène aminocyclohexane] benzène

L'obtention du produit de couplage n'est pas aisée car l'amine est très polaire et s'accroche donc sur la silice de la colonne de purification. Malgré une élution avec un gradient de polarité croissant jusqu'à 100% de MeOH et une extraction de la silice au soxhlet avec $i\text{Pr}_2\text{NH}$, il n'est pas possible de récupérer le produit. L'amine de départ (**20**) sort de la colonne à 100% de méthanol, on peut donc supposer que le composé possédant deux fonctions amine sera d'autant plus polaire.

Nous avons décidé de ne pas suivre cette voie pour obtenir la diamine conjuguée. Nous proposons donc une autre méthodologie de synthèse ne nécessitant pas de colonne. Il s'agit de la réduction sélective des imines en amines par un réducteur doux et sélectif tel que le borohydruure de sodium avec du méthanol.

Figure 81 : Réduction de la diimine **13** en diamine **15**

Nous n'observons aucune réaction secondaire, lors de la réduction sélective de l'imine (**13**) en amine (**15**). Cependant, la vitesse de la réaction de réduction est lente. La diamine (**15**) est obtenue en 7 étapes avec un rendement global de 29%.

La synthèse du diamide (**14**) initialement envisagée est la suivante (Figure 81). Il s'agit du couplage de Sonogashira de l'iodure d'aryle (**22**) sur le diacétylénique (**17**).

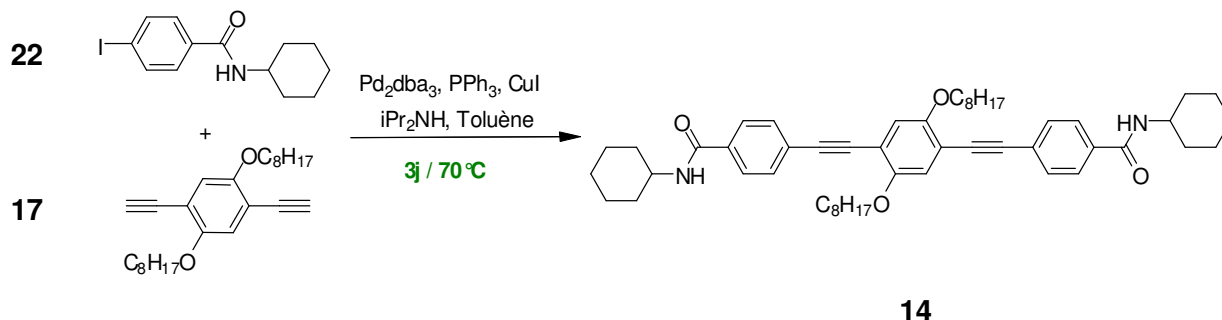


Figure 82 : Synthèse du 2,5-bis[octyloxy]-1,4-bis[éthynyl-N-cyclohexyl-4-benzamide]] benzène

L'obtention du produit de couplage n'est pas aisé car l'amide co-précipite avec les sels d'isopropylammonium. Par ailleurs, la très faible solubilité de ces amides ne permet pas d'étudier facilement par RMN les structures chimiques. Ainsi à 70 °C, la solubilité n'est pas totale dans le DMSO d_6 , mais elle permet de montrer que l'on a une molécule non symétrique. Le couplage ne s'est peut-être pas réalisé de façon complète sur les deux positions halogénées. Vraisemblablement, la molécule mono-fonctionnalisée aurait précipité, donnant un milieu hétérogène impropre au second couplage. Il conviendra ultérieurement d'utiliser d'autres conditions de solvant (mélange DMF-THF-NEt₃) et de catalyseur (Pd(PPh₃)₄).

Nous avons utilisé le N-cyclohexyl-4-bromobenzamide (**24**) plutôt que le dérivé iodé (**22**) car la solubilité du dérivé bromé est meilleure et devrait permettre d'obtenir un meilleur rendement pour l'étape de couplage. Nous avons également changé de système catalytique et les conditions de solvant. Ainsi, nous favorisons la solubilisation des réactifs et des produits qui devrait permettre de pouvoir plus facilement former la cible.

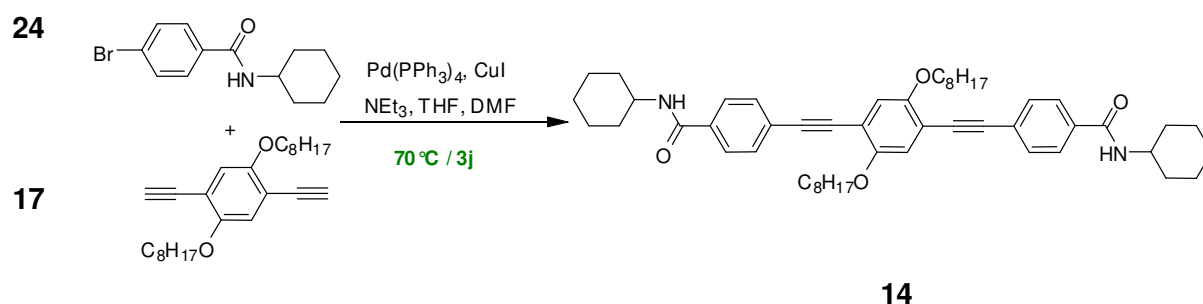


Figure 83 : Synthèse du 2,5-bis[octyloxy]-1,4-bis[éthynyl-N-cyclohexyl-4-benzamide]] benzène

Malgré tout, la faible solubilité de la molécule rend sa purification difficile. Nous avons pu obtenir quelques milligrammes de la cible pure après la purification d'une fraction du milieu réactionnel sur CCM préparative et ainsi vérifier la structure par RMN¹H. Il n'a pas été possible de parvenir à purifier convenablement l'intégralité du milieu réactionnel. Nous avons donc à nouveau modifié la voie de synthèse pour obtenir cette cible. Nous avons activé un ester par la

présence d'un bon groupement partant (**31**) afin d'effectuer une trans-amidification dans une seconde étape (Figure 85).

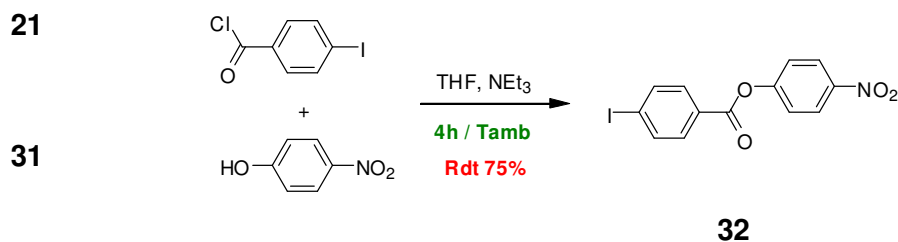


Figure 84 : Formation d'un ester activé pour permettre une trans-amidification ultérieure

Après cette étape de formation de l'ester activé (**32**) avec un rendement de 75%, ce composé (**32**) est introduit dans un couplage de Sonogashira avec le diacétylénique (**17**). Le milieu réactionnel est traité sans isoler ni caractériser l'ester conjugué parce que ce dernier est fragile et se décompose partiellement sur colonne de silice. Après un traitement rapide du milieu réactionnel, un ajout de cyclohexylamine est effectué pour aboutir au diamide (**14**) avec un rendement global de 28%.

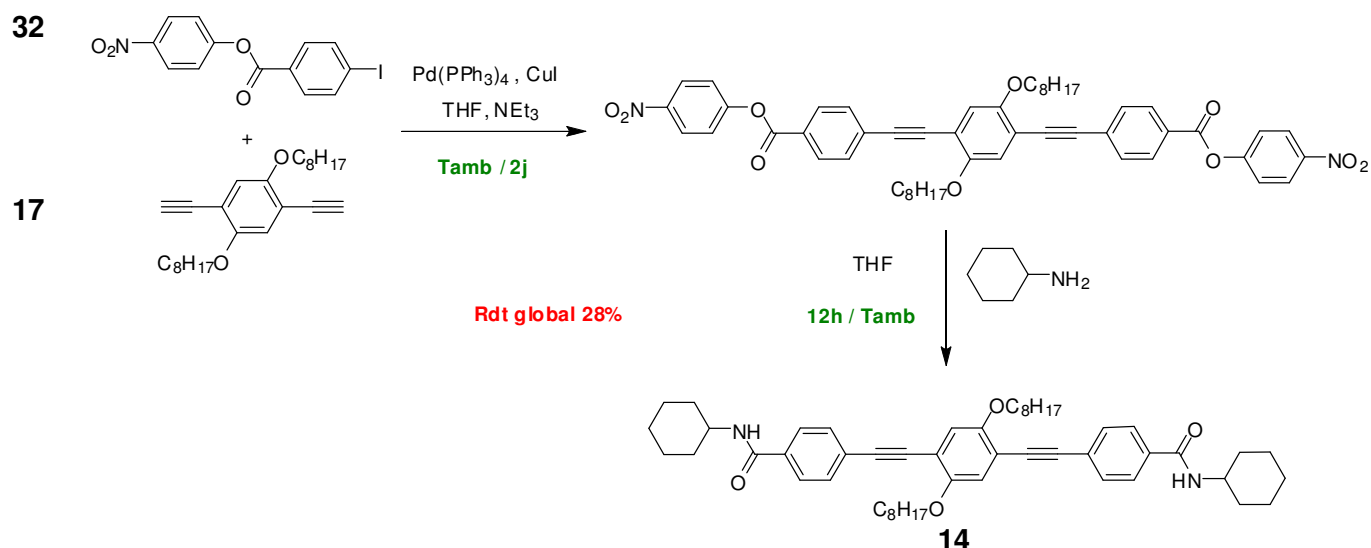


Figure 85 : Trans-amidification d'un ester activé en amide

Finalement, nous parvenons à obtenir le composé (**14**) qui précipite dans le THF à température ambiante, tandis que les autres produits restent solubles (nitrophénol, cyclohexylamine et sels d'ammonium). La très faible solubilité de ce produit pose quelques difficultés concernant les analyses (RMN en solution en particulier). Le diamide (**14**) est obtenu en 6 étapes avec un rendement global de 17%. L'analyse élémentaire de cette molécule n'est pas en accord avec les calculs théoriques, il existe des impuretés importantes dans ce matériau. C'est pourquoi certains résultats des études menées avec ce composé ne seront pas présentés.

3.2 Etude des propriétés et des performances de détection

Les molécules cibles dont la synthèse vient d'être décrite ont été caractérisées par différentes techniques d'analyse. Leurs performances de détection des nitroaromatiques ont également fait l'objet de toute notre attention. Les performances de détection ont été corrélées aux propriétés électroniques des molécules cibles.

3.2.1 Etude de la stabilité thermique des fluorophores

La stabilité thermique des matériaux a été étudiée par thermogravimétrie (ATG). Cette méthode consiste à suivre la perte de masse du produit en fonction de la température sous air ou sous atmosphère inerte. Tous nos matériaux ont été étudiés sous azote avec une vitesse de montée en température de 10 °C/min. Les matériaux présentent un début de dégradation à 300 °C pour les plus fragiles et à 360 °C pour les plus résistants (Tableau 12).

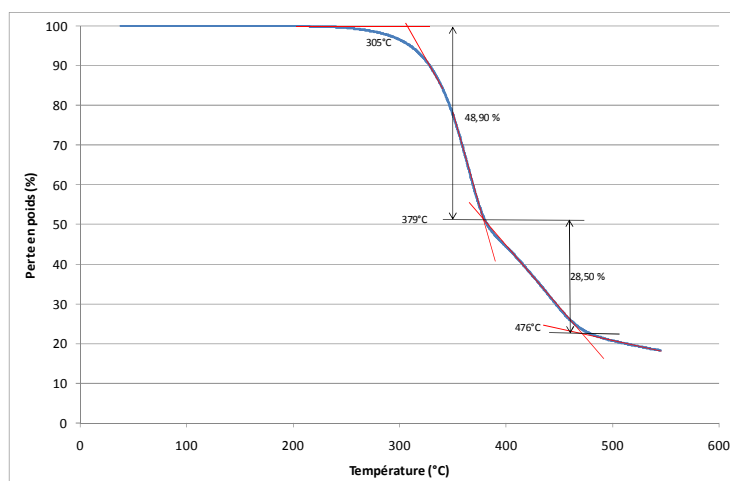


Figure 86 : Analyse thermo-gravimétrique de la molécule phénylèneéthynylène (**2**) sous azote [10 °C/min]

Les molécules étudiées se dégradent thermiquement en perdant en premier les chaînes alkyl et les groupes cyclohexyl, la partie conjuguée se transforme généralement en graphite et reste dans le creuset. Une perte de masse de 100% n'est jamais observée avec nos composés. Nous avons indiqué dans le Tableau 10 les valeurs des pertes de masses expérimentales et théoriques des différents composés étudiés par analyse thermogravimétrique.

Tableau 11 : Pertes de masses lors de l'analyse thermogravimétrique des différents composés

	Perte de masse expérimentale	Perte de masse théorique
Diimide (12)	59,9%	51,12% (chaînes OC ₈ H ₁₇ et motifs cyclohexyles)
Dialdéhyde (30)	43,8%	44,1% (chaînes OC ₈ H ₁₇)
Diimine (13)	51,2%	56,8 % (chaînes OC ₈ H ₁₇ et motifs cyclohexyles)
Diamine (15)	60,1%	64,3% (chaînes OC ₈ H ₁₇ et motifs CH ₂ NH-cyclohexyle)
Phénylène (2)	48,9%	48, 7% (chaînes OC ₈ H ₁₇)

La dégradation thermique de nos molécules conjuguées se traduit au-delà de 300 °C par la perte des chaînes grasses et des groupements saturés ne participant pas à la conjugaison. Nous pouvons donc utiliser nos molécules à température ambiante sans crainte de dégradation.

La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) permet de déceler l'existence de changement de phase qui révèlent la présence de phases cristallines, mésomorphes, amorphes ou bien d'une transition vitreuse (T_G). Un matériau conjugué ne doit pas présenter ce type de transitions dans le domaine de température de fonctionnement des capteurs chimiques de gaz. Elles pourraient affecter la sensibilité et la reproductibilité des résultats. Tous nos matériaux présentent des fusions bien définies.

Tableau 12 : Comparaison des propriétés thermiques des différentes molécules étudiées

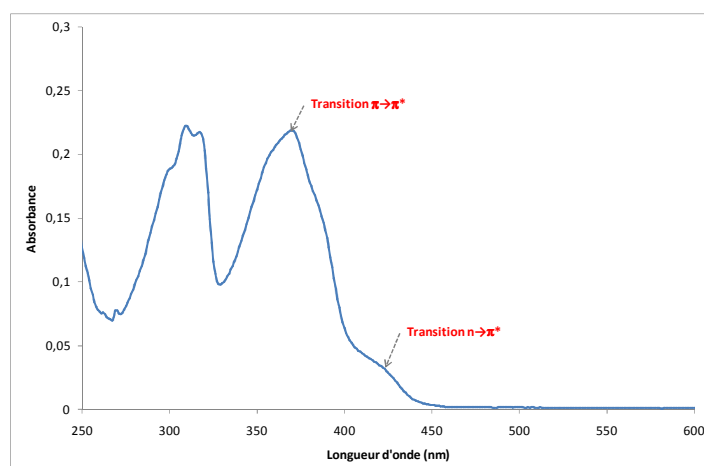
	T_{Fusion}	ΔH_{Fusion}	$T_{\text{Dégradation}}^a$
Diimide (12)	213,5 °C	78,2 J.g ⁻¹	367 °C
Dialdéhyde (30)	88,6 °C	66,4 J.g ⁻¹	330 °C
Diimine (13)	136,5 °C	69,3 J.g ⁻¹	319 °C
Diamide (14)	268,1 °C	86,4 J.g ⁻¹	<i>Non mesuré</i>
Phénylène (2)	70,2 °C	113,8 J.g ⁻¹	296 °C
Diamine (15)	70-72 °C	<i>Non mesuré</i>	306 °C

3.2.2 Caractérisation des propriétés d'absorption UV-Visible

Tous les composés ont été étudiés par spectrométrie d'absorption UV-Visible, en solution tout d'abord pour s'affranchir de l'organisation supramoléculaire, puis en couche mince. Nous comparerons les longueurs d'ondes maximales d'absorption ainsi que l'allure générale des spectres pour chacune des molécules étudiées. Les mesures de l'absorbance par spectrométrie UV-Vis en solution ont été effectuées avec des solutions diluées préparées dans du THF. Les mesures à l'état solide ont été réalisées sur des films déposés sur des lames de verre par enduction centrifuge à partir de solutions concentrées dans le THF. Le détail des méthodes de dépôts utilisées dans le cadre de cette thèse pour la réalisation de couche mince est présenté en annexe D.

Les spectres d'absorption des composés étudiés comportent dans le domaine 250-450 nm deux bandes d'absorption associées à des transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ (Figure 87). Sur les composés comportant des hétéroatomes, on observe des épaulements à grande longueur d'onde qui peuvent être associés à des transitions $n \rightarrow \pi^*$.

^a Température au-delà de laquelle la perte de masse est supérieure à 3% déterminée par ATG

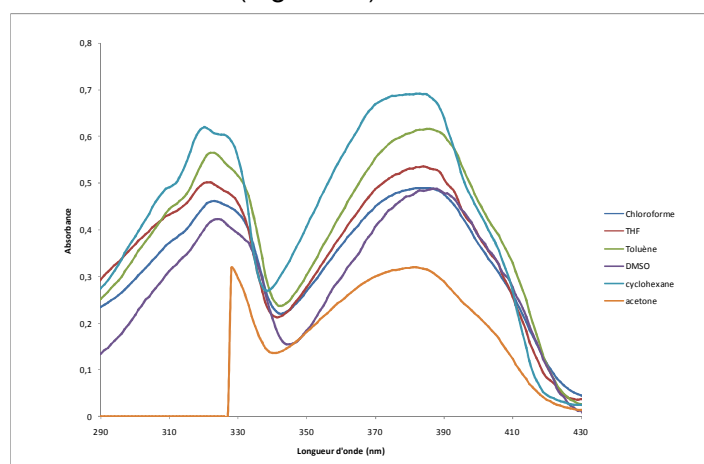
Figure 87 : spectre UV-Vis de la diamine (**15**) dans le THF

Nous avons rassemblé dans le Tableau 13 la longueur d'onde d'absorption maximale associée à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ de plus faible énergie pour chacun des composés étudiés.

Tableau 13 : Longueur d'onde d'absorption maximale et gap optique de chacun des composés étudiés

	$\lambda_{\text{abs}}^{\text{max}}$ en solution (THF)	ϵ (L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)	Gap optique (λ_{onset})
Diimide (12)	400 nm	30500	2,76 eV (449 nm)
Dialdéhyde (30)	392 nm	39000	2,83 eV (438 nm)
Diimine (13)	384 nm	51000	2,94 eV (422 nm)
Diamide (14)	377 nm	19400	3,01 eV (412 nm)
Diamine (15)	370 nm	32000	3,05 eV (406 nm)
Phénylène (2)	367 nm	27000	3,10 eV (400 nm)

Dans la littérature¹⁹, il apparaît une influence plus ou moins importante du solvant sur les molécules fluorescentes, grâce à la formation de liaisons hydrogène ou électrostatique avec les molécules solvatées. Ces liaisons influencent donc les propriétés électroniques et par conséquent l'absorption et l'émission. Dans le cas où l'effet du solvant modifie fortement le spectre d'absorption de l'espèce, le terme *solvatochromie* est utilisé. Nous avons pu vérifier, dans le cas de la molécule diimine (**13**), que la position des bandes d'absorption ne varie que très peu avec la polarité des solvants (Figure 88).

Figure 88 : Absorption UV-Vis de la diimine (**13**) à 10⁻⁵M dans différents solvants.

Le classement des fluorophores par leur longueur d'onde d'absorption maximale est à corréler au classement des *gaps* optiques, puisque le gap optique découle de la longueur d'onde *onset* de la bande d'absorption maximale. Le gap optique correspond à l'écart énergétique entre les bandes HOMO et LUMO du fluorophore. La molécule diimide qui présente la longueur d'onde d'absorption maximale la plus élevée, présente le gap optique le moins énergétique. Inversement, le phénylène dont la longueur d'onde d'absorption maximale est la plus faible présentera un écart HOMO-LUMO le plus énergétique. Les quatre autres molécules se situent entre ces le diimide et le phénylène (Tableau 13).

Dans le cas des systèmes conjugués linéaires (polyènes) et cycliques (molécules aromatiques), le système d'électrons π étant indépendant des liaisons σ (électrons délocalisés), la première transition $\pi \rightarrow \pi^*$ est d'autant plus faible que le nuage d'électrons π est plus étendu.²⁰ Par conséquent, le faible *gap* optique (transition HOMO-LUMO) du diimide par rapport au phénylène s'explique par la plus grande conjugaison de son système π . En effet, la fonction imide participe à l'extension de conjugaison contrairement au phénylène qui ne possède pas de substituant. Les molécules dialdéhyde, diimine et diamide présentent une conjugaison intermédiaire car respectivement les fonctions carbonyle, imine et amide sont conjuguées avec le segment central. Les faibles variations des *gaps* optiques sont dues aux effets électroniques des substituants pour une étendue de conjugaison similaire. Bien que la molécule diamine possède la même extension de conjugaison que le phénylène^a, ses propriétés électroniques et photophysique sont différentes de celles du phénylène à cause de l'effet en β de l'azote. La longueur d'onde d'absorption maximale associée à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ de plus faible énergie dépend donc de la longueur de conjugaison du système π et de la présence éventuelle d'hétéroatomes dans ce système.

Il apparaît lorsque l'on passe de l'état liquide à l'état solide, un déplacement bathochrome d'environ 30 nm de la bande associée à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ de plus faible énergie. Nous avons reporté sur la Figure 89, les spectres d'absorption de la diamine (**15**) dans le THF et en couche mince sur un substrat de verre.

^a l'espaceur méthylène rompt la conjugaison du segment conjugué avec l'atome d'azote

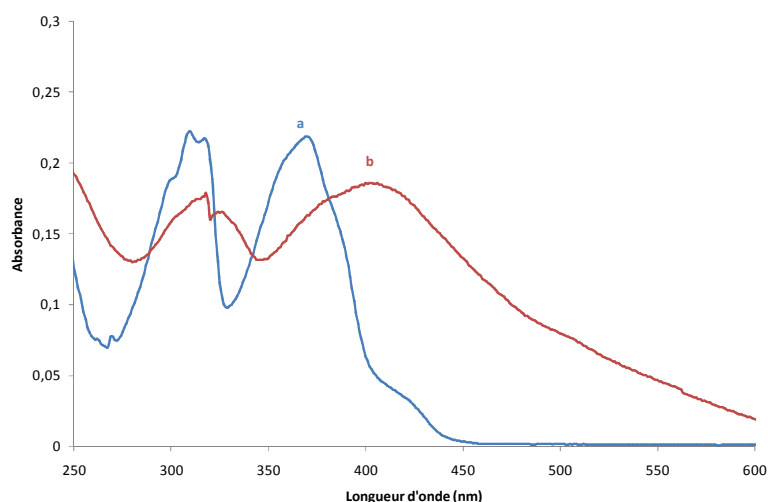


Figure 89 : spectre UV-Vis de la diamine (**15**) dans le THF (**a**) et en couche mince sur un substrat en verre (**b**)

Cette observation est caractéristique des fortes interactions π intermoléculaires à l'état solide. Lorsque nous étudions par AFM une couche mince de diamine (Figure 90 a), nous observons des cristallites dus à une agrégation par interactions π entre les fluorophores. Cette observation de la morphologie du dépôt corrobore les informations tirées du spectre d'absorption UV-Visible. D'autres composés tels que la diimine (**13**) ou le phénylène (**2**) donnent des dépôts cristallins en couche mince (Figure 90 b et c). La morphologie des dépôts n'étant pas contrôlable, la surface de la couche mince est différente d'un dépôt à l'autre et d'un matériau à l'autre. La Figure 90 met bien en évidence les différences de surface de chacun des trois matériaux. Pour une application en détection, il n'est pas possible de comparer la sensibilité de ces différents matériaux vis-à-vis des vapeurs de nitroaromatiques car la surface accessible n'est pas la même.

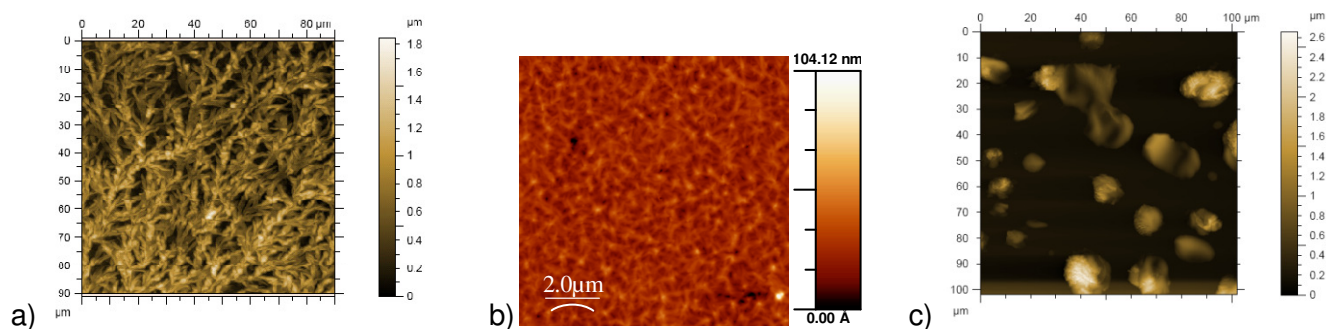


Figure 90 : Image AFM d'un dépôt de matériaux conjugués sur une lame de quartz. a) diamine (**15**) ; b) diimine (**13**) ; c) phénylène (**2**)

Nous nous concentrerons donc dans cette partie sur l'étude de l'inhibition des fluorophores en solution dans le THF par le DNT. L'étude d'inhibition de couches minces par des vapeurs de DNT fera l'objet du chapitre 3 sur les polymères.

3.2.3 Caractérisation des propriétés d'émission de fluorescence

Nous avons étudié l'émission des fluorophores par spectrométrie de fluorescence pour des solutions très diluées dans le THF (entre 10^{-5} et 10^{-7} M). La longueur d'onde choisie est celle du maximum d'absorption pour chacun des composés.

La Figure 91 ci-dessous correspond au spectre d'émission de fluorescence de la molécule diamine dans le THF lorsque la solution est excitée à 370 nm. Il apparaît une bande d'émission de fluorescence de 380 nm à 500 nm avec un maximum à 400 nm. Ce spectre présente une structure vibronique relativement bien résolue.

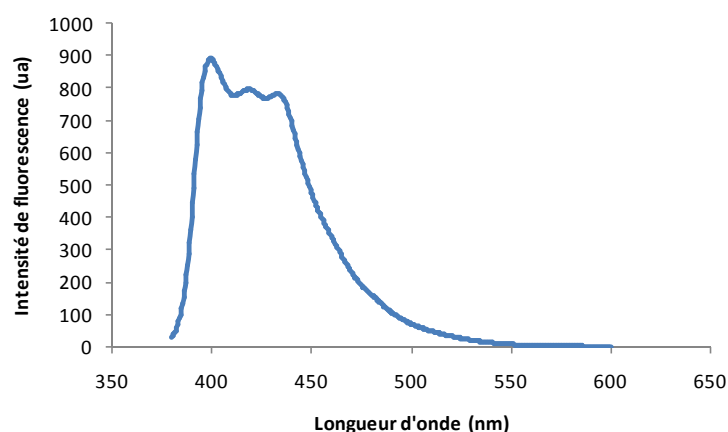


Figure 91 : Spectre d'émission de fluorescence de la diamine (**15**) à 10^{-6} M dans le THF (Excitation 370 nm)

Les spectres d'émission de fluorescence des molécules ont été enregistrés et nous avons rassemblé les maxima d'émission de fluorescence dans le Tableau 14 ci-dessous.

Tableau 14 : Longueur d'onde d'émission maximale et déplacement de Stokes des composés étudiés en solution à 10^{-6} M dans le THF

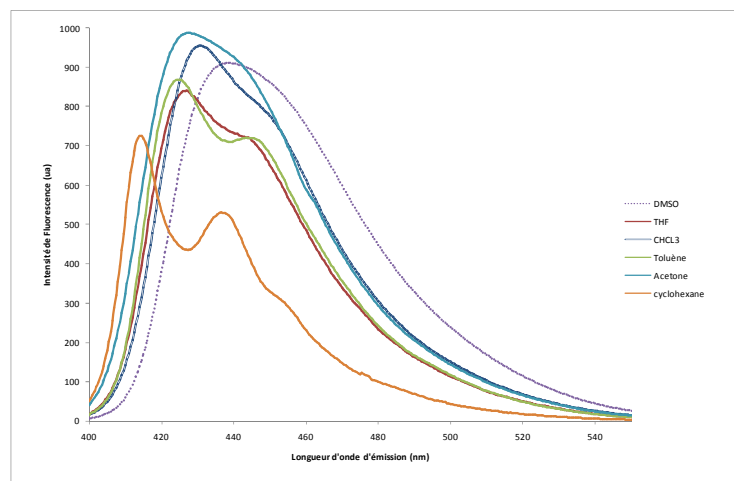
	$\lambda_{em}^{max} (\lambda_{ex})$	$\Delta_{Stokes} (cm^{-1})$
Diimide (12)	487 nm (400 nm)	4466
Dialdéhyde (30)	453 nm (392 nm)	3435
Diimine (13)	427 nm (384 nm)	2622
Diamide (14)	418 nm (377 nm)	2602
Phénylène (2)	399 nm (367 nm)	2185
Diamine (15)	400 nm (370 nm)	2027

Les maxima d'émission de fluorescence de chacune des molécules étudiées sont classés dans le même ordre que les maxima d'absorption. La comparaison des déplacements de Stokes nous indique que la diamine (**15**) et le phénylène (**2**) sont les molécules qui subissent les relaxations les plus faibles à l'état excité. Cela s'explique par le fait qu'il s'agit des deux molécules les plus rigides à cause de leur faible extension de conjugaison.

3.2.3.1 Choix du solvant

Les spectres d'absorption et d'émission ont été étudiés dans différents solvants (cyclohexane, toluène, chloroforme, acétone, THF et DMSO). L'émission de fluorescence est

beaucoup plus sensible au solvant que l'absorption. Ainsi, on observe, pour les solvants polaires, un décalage bathochrome^a correspondant à une stabilisation des espèces excitées – elles présentent donc un moment dipolaire plus important que les espèces à l'état fondamental.



	$\lambda_{\text{emiss}}^{\text{max}}$
Cyclohexane	414 nm
Toluène	425 nm
CHCl ₃	431 nm
THF	427 nm
Acétone	428 nm
DMSO	439 nm

Figure 92 : Emission de fluorescence de la diimine dans différents solvants (excitation à 384 nm)

Les spectres d'émission de la molécule diimine présentent un système de bandes vibroniques très bien structurées dans les solvants apolaires tels que le cyclohexane ainsi que dans le toluène. Il est aisément remarquable que les bandes vibroniques deviennent de moins en moins distinctes lorsque la polarité du solvant augmente. L'observation des déplacements de Stokes de la diimine montre bien que lorsque la polarité du solvant augmente, le fluorophore subit une relaxation énergétique à l'état excité.

Tableau 15 : déplacement de Stokes de la diimine dans différents solvants

Solvant	$\Delta_{\text{Stokes}} (\text{cm}^{-1})$	Constante diélectrique ϵ (à 20 °C) ²⁰
Cyclohexane	1955	2,02
Toluène	2445	2,38
Chloroforme	2840	4,81
THF	2622	7,58
Acétone	2814	20,7
DMSO	3061	46,7

Nous avons pu constater que, dans le chloroforme, l'intensité de fluorescence de nos composés diminuait au cours du temps. Nous supposons qu'un transfert de charge a lieu entre ces molécules riches en électrons π et le solvant. Le complexe formé peut alors évoluer de façon photochimique vers la formation d'un produit dont la structure n'a pas pu être clairement identifiée. Nous avons préféré utiliser le THF pour solubiliser nos molécules fluorescentes et les étudier en solution car il est transparent dans le visible et dans l'UV jusqu'à 250 nm et que c'est un solvant de choix pour les polymères.

^a vers le rouge (longueurs d'onde les moins énergétiques)

3.2.3.2 Choix de la température de travail

La température peut jouer un rôle important dans les processus d'absorption et d'émission de lumière. Du fait de l'augmentation de l'agitation thermique, on observe généralement une diminution du rendement de fluorescence et une diminution des durées de vie des états excités lorsque la température augmente.²⁰ Par ailleurs, la température influe différemment sur les processus d'inhibition de fluorescence. Dans le cas d'inhibition statique, les complexes formés à l'état fondamental peuvent être déstabilisés par une augmentation de la température et par conséquent l'inhibition diminuerait. Dans le cas de l'inhibition dynamique, une augmentation de la température produit une augmentation de la vitesse de diffusion ainsi qu'une augmentation de la probabilité de collision. L'inhibition collisionnelle augmente donc avec la température.

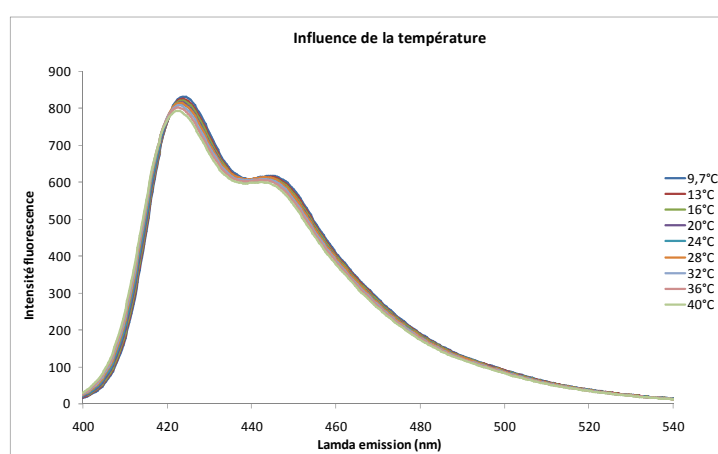


Figure 93 : Emission de fluorescence de la diimine dans le toluène à différentes températures de 10 à 40 °C

Afin de ne pas endommager le fluorimètre, nous avons étudié l'influence de la température dans la gamme 10-40 °C pour la molécule diimine dans le toluène. Il apparaît que lorsque la température augmente, la longueur d'onde d'émission maximale et l'intensité maximale de fluorescence diminuent faiblement (5% pour une variation de 30 °C). Compte tenu de ces variations, afin d'étudier avec précision l'inhibition de fluorescence par les nitroaromatiques, les solutions sont maintenues à une température constante de 20 °C.

3.2.3.3 Influence de la présence de l'oxygène dissous

Au cours de toutes les études spectroscopiques^a, nous n'avons jamais dégazé les solutions utilisées. Il est donc probable que l'oxygène joue un rôle d'inhibiteur de fluorescence. Cependant, comme nous travaillons toujours à température constante pour les études d'inhibition, la concentration en oxygène reste toujours la même (saturation) dans nos solutions organiques. Donc si l'oxygène inhibe partiellement les fluorophores en solution, la population qui reste fluorescente sera constante tout au long de l'étude et par conséquent, la

^a Sauf dans le cas des mesures de rendement de fluorescence en solution où nous avons dû dégazer par bullage à l'azote.

présence d'oxygène ne sera pas préjudiciable à l'étude d'inhibition de fluorescence par le DNT.

3.2.3.4 Calcul du rendement quantique de fluorescence - Bilan

Le rendement quantique de fluorescence est caractéristique d'un composé en solution ou à l'état solide. Ce rendement correspond au rapport du nombre de photons émis sur le nombre de photons absorbés. La mesure directe du nombre de photons émis est expérimentalement difficile car l'émission de lumière se produit dans toutes les directions de l'espace. Il existe des sphères intégrantes qui permettent de récupérer tous les photons émis par un échantillon luminescent mais nous n'en sommes pas équipé au laboratoire, c'est pourquoi nous avons estimé le rendement de fluorescence en solution de nos composés à l'aide du 9,10-diphénylanthracène^a pris comme référence en utilisant la relation suivante.²²

$$\phi_x = \phi_r \frac{A_r F_x}{A_x F_r} \left(\frac{n_x}{n_r} \right)^2$$

Avec n_r = indice de réfraction du solvant de la référence
 n_x = indice de réfraction du solvant de l'inconnue
 A_r = absorbance de la référence à la longueur d'onde donnée
 A_x = absorbance de l'inconnu à la longueur d'onde donnée
 F_r = aire de la bande de fluorescence de la référence excitée à la longueur d'onde
 F_x = aire de la bande de fluorescence de l'inconnu excitée à la longueur d'onde
 ϕ_x = rendement quantique de fluorescence de la référence
 ϕ_r = rendement quantique de fluorescence de l'inconnu

L'ensemble des propriétés d'émission de fluorescence pour les fluorophores étudiés sont reportées dans le Tableau 16 ci-dessous. Il apparaît que le rendement de fluorescence est très élevé pour le phénylène et la diamine tandis qu'il est plus faible pour les autres composés. Les rendements de fluorescence de tous les composés ont été calculés pour la transition $\pi \rightarrow \pi^*$.

D'après la littérature²⁰, les composés aromatiques non substitués comme l'anthracène présentent des transitions de basse énergie de type $\pi \rightarrow \pi^*$ qui sont caractérisées par de forts coefficients d'absorption molaire et de forts rendements quantiques de fluorescence. Lorsqu'un hétéroatome est impliqué dans le système π , une transition $n \rightarrow \pi^*$ peut devenir la transition de plus basse énergie. Ces transitions sont caractérisées par des coefficients d'absorption molaire qui sont au moins 100 fois plus faibles que les transitions $\pi \rightarrow \pi^*$. En accord avec la relation de Strickler-Berg^{20,34}, la durée de vie de cet état excité est alors 100 fois plus longue. En conséquence, un processus lent comme celui-ci est dominé par les processus de désexcitations non-radiatifs (oxygène, collisions, ...). Cela explique les faibles rendements quantiques des composés possédant ce type de transition. Les substituants donneurs (-OH, -

^a Ce composé est pris comme référence pour notre série car il absorbe à la même longueur d'onde. Il présente un rendement quantique de fluorescence de 90% dans le cyclohexane. Le solvant utilisé est le THF et l'excitation est effectuée à 372 nm.

OR, $-\text{NH}_2$, $-\text{NHR}$, $-\text{NR}_2$) ne modifient pas la nature de la transition $\pi-\pi^*$ de la molécule non-substituée. En revanche, les substituants électroattracteurs comme les carbonyles donnent lieu à des transitions $n-\pi^*$ de plus basse énergie.²⁰

Nous observons que les rendements quantiques les plus forts sont obtenus pour les molécules possédant uniquement des substituants à effets donneurs (diamine et phénylène) et que les rendements les plus faibles sont obtenus pour les molécules présentant des substituants carbonylés.

Tableau 16 : Récapitulatif des propriétés d'émission de fluorescence des composés étudiés

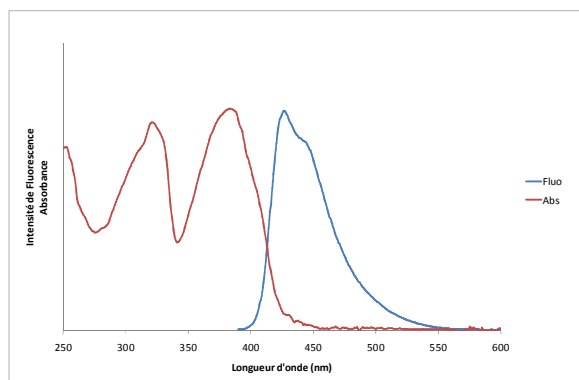
	$\lambda_{\text{abs}}^{\text{max}}$ excitation	$\lambda_{\text{em}}^{\text{max}}$	$\Delta\nu_{\text{Stokes}}$	$\phi_{\text{Fluorescence}}^{\text{a}}$	ϵ (L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)
Diimide (12)	400 nm	487 nm	4466 cm ⁻¹	47 ± 3%	30500
Dialdéhyde (30)	392 nm	453 nm	3435 cm ⁻¹	54 ± 3%	39000
Diimine (13)	384 nm	427 nm	2622 cm ⁻¹	67 ± 5%	51000
Diamide (14)	377 nm	418 nm	2602 cm ⁻¹	/	19400
Phénylène (2)	367 nm	399 nm	2185 cm ⁻¹	97 ± 3%	28000
Diamine (15)	370 nm	400 nm	2027 cm ⁻¹	95 ± 7%	32000

D'après la littérature,³⁵ le rendement quantique du phénylène avec des chaînes OC₆ (**11**) est de 0,95.

3.2.4 Suivi de l'inhibition de fluorescence par le DNT

Après avoir synthétisé plusieurs composés nous avons étudié leur sensibilité vis-à-vis des nitroaromatiques. Afin de s'affranchir de l'organisation supramoléculaire des matériaux solides et de n'observer que l'influence des propriétés électroniques et photophysiques des fluorophores, l'étude des différentes cibles a été réalisée en solution. Nous avons étudié avec attention dans la première partie de ce chapitre les deux effets du DNT sur l'intensité de fluorescence des matériaux sensibles. Afin de différencier l'effet du filtre interne de l'effet de l'inhibition de fluorescence, nous allons travailler à longueur d'onde d'excitation constante pour chacun des fluorophores (deux mesures ont été faites pour chaque fluorophore à 370 et 390 nm). Les spectres d'absorption et de fluorescence seront enregistrés à chaque ajout d'une quantité connue de nitroaromatique. La méthodologie est en tout point identique à celle décrite lors de la comparaison des phénylèneéthynylène (**2**), phénylènevinylène (**3**) et phénylèneéthiénylène (**4**). Nous décrirons cette méthodologie plus rapidement puisque l'effet de filtre interne a déjà été détaillé à la page - 88 - et l'inhibition de fluorescence à la page - 91 -.

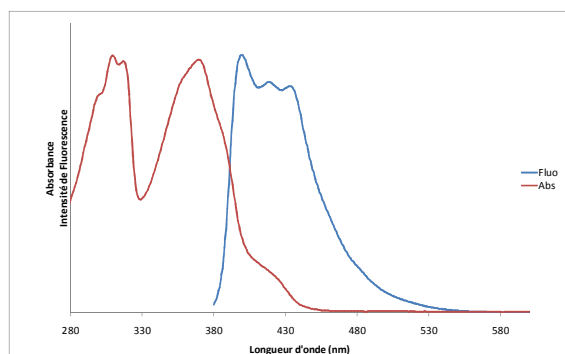
^a Par rapport au 9,10 diphénylanthracène dans le cyclohexane



$$\lambda_{abs}^{max} = 384 \text{ nm}$$

$$\lambda_{émis}^{max} = 427 \text{ nm } (\lambda_{excit} = 384 \text{ nm})$$

Figure 94 : Spectres d'absorption et d'émission de la diimine (13) à $10^{-5}M$ dans le THF



$$\lambda_{abs}^{max} = 370 \text{ nm}$$

$$\lambda_{émis}^{max} = 400 \text{ nm } (\lambda_{excit} = 370 \text{ nm})$$

Figure 95 : Spectres d'absorption et d'émission de la diamine (15) à $10^{-5}M$ dans le THF

A titre d'exemple, les spectres d'absorption et d'émission de fluorescence de la molécule diimine (13) dans le THF sont présentés sur la Figure 94 et de la molécule diamine (15) sur la Figure 95.

Comme nous l'avons vu dans la première partie, l'augmentation de la concentration en DNT se traduit par une baisse de l'intensité d'émission de fluorescence des fluorophores étudiés. La diminution de l'intensité de fluorescence pour la molécule diamine (15) causée par la présence de DNT est représentée sur la Figure 96.

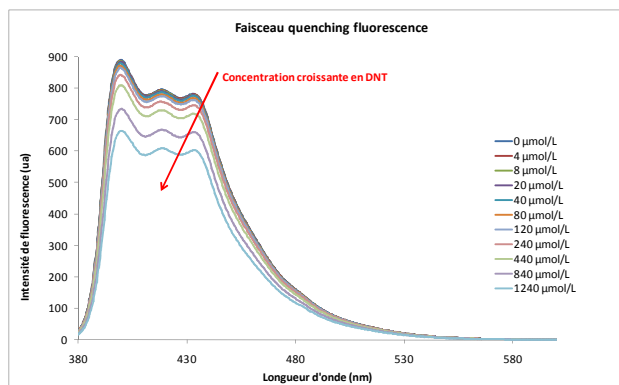


Figure 96 : Inhibition de fluorescence d'une solution de diamine (15) $10^{-5}M$ dans le THF par addition croissante de DNT ($\lambda_{ex}=370nm$)

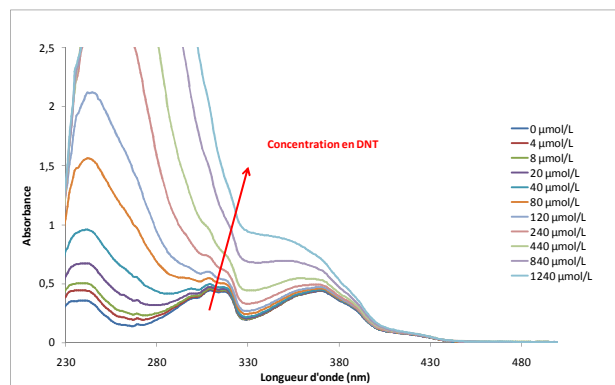


Figure 97 : Spectres d'absorption UV-Vis d'une solution de diamine (15) $10^{-5}M$ dans le THF avec des concentrations croissantes de DNT

Cette baisse d'intensité d'émission de fluorescence est en partie due à l'effet de filtre interne. Les nitroaromatiques présents en solution absorbent la lumière excitatrice qui ne permet plus d'exciter les fluorophores. L'absorption du DNT à la longueur d'onde d'absorption maximale du fluorophore, dans le cas présent la diamine, est remarquable pour de fortes concentrations (Figure 97). Nous pouvons remarquer que l'effet de filtre interne du DNT, comme nous l'avons vu dans la première partie de ce chapitre, est plus important pour les petites longueurs d'ondes. La Figure 98 montre que l'absorbance des solutions contenant du DNT augmente linéairement avec la concentration en DNT. Pour des concentrations

supérieures à 10 mmol/L, il apparaît une perte de linéarité de la loi de Beer-Lambert et il n'est plus possible d'effectuer des corrections pour observer le phénomène d'inhibition sous-jacent. C'est pour cela que nous limitons les concentrations en DNT pour des valeurs de l'ordre d'une mmol/L.

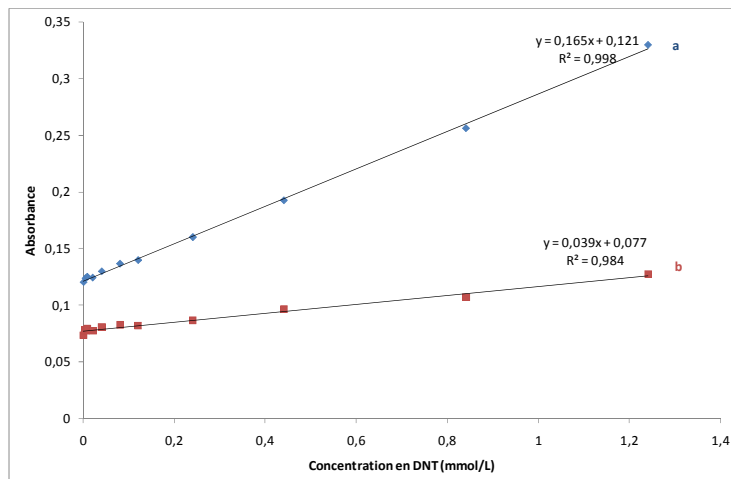


Figure 98 : Absorbance d'une solution de diamine (15) dans le THF à différentes longueurs d'ondes et pour des concentrations croissantes de DNT. Absorbance à 370 nm (a), Absorbance à 390 nm (b)

En utilisant le facteur correctif décrit en première partie de chapitre, nous parvenons à distinguer l'effet de filtre interne de l'effet inhibiteur causé par le DNT. La Figure 99 montre que le rapport d'intensités de fluorescence avec et sans DNT pour chaque concentration en DNT donne une droite dont la pente est de 347 L.mol^{-1} sans correction et de 126 L.mol^{-1} lorsque la correction de l'effet de filtre interne est apportée. Ainsi, la constante de Stern-Volmer corrigée du filtre interne pour la molécule diamine (15) est de 126 L.mol^{-1} .

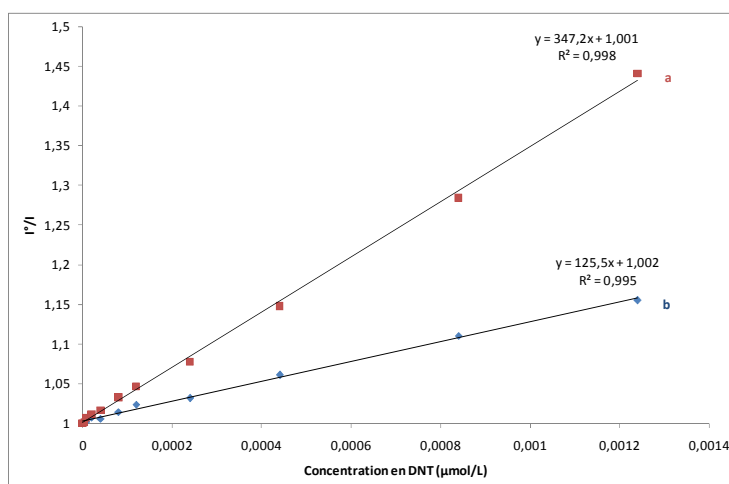


Figure 99 : Tracé du rapport d'intensité de fluorescence sans DNT et avec DNT pour chaque concentration de DNT pour la molécule diamine (15) lors d'une excitation à 370 nm et d'une mesure d'intensité à 399 nm. Sans correction du filtre interne (a). En corrigeant le filtre interne (b).

Nous avons effectué une étude identique pour chacun des fluorophores et les résultats sont rapportés dans le tableau suivant. Les constantes de Stern-Volmer non corrigées sont

dépendantes de la longueur d'onde puisque l'effet de filtre interne est plus fort à 370 nm qu'à 390 nm. En revanche, les constantes K_{sv} corrigées du filtre interne ne dépendent pas de la longueur d'onde d'excitation. Les molécules diimide et dialdéhyde présentent de faibles constantes de Stern-Volmer, tandis que les molécules diimine, phénylène et diamine présentent une plus grande sensibilité au DNT en solution.

Tableau 17 : Inhibition de fluorescence par le DNT en solution dans le THF

	Constantes de Stern-Volmer K_{sv} brutes		Constantes de Stern-Volmer K_{sv} corrigées du filtre interne
	$\lambda_{ex} = 370 \text{ nm}$	$\lambda_{ex} = 390 \text{ nm}$	
Diimide (12)	252 L.mol ⁻¹	105 L.mol ⁻¹	42 L.mol ⁻¹
Dialdéhyde (30)	261 L.mol ⁻¹	100 L.mol ⁻¹	35 L.mol ⁻¹
Diimine (13)	310 L.mol ⁻¹	131 L.mol ⁻¹	89 L.mol ⁻¹
Phénylène (2)	347 L.mol ⁻¹	208 L.mol ⁻¹	119 L.mol ⁻¹
Diamine (15)	347 L.mol ⁻¹	176 L.mol ⁻¹	125 L.mol ⁻¹

Nous pouvons classer les molécules étudiées selon leur constante de Stern Volmer, il apparaît l'ordre suivant : **diamine = phénylène > diimine > dialdéhyde = diimide**.

Nous observons les plus fortes constantes de Stern Volmer pour les molécules les plus enrichies électroniquement, les plus faibles valeurs correspondant aux molécules les plus appauvries. Nous observons que la richesse électronique des nos molécules traduit bien une affinité importante pour les nitroaromatiques qui sont pauvres en électrons. Il s'agit d'un mécanisme faisant probablement intervenir un processus dirigé par des transferts de charges entre nos molécules π -conjuguées (donneur) et les nitroaromatiques (accepteur). Nous avons fait l'hypothèse que nous étions face à de l'inhibition de fluorescence purement dynamique ou purement statique. Pour trancher entre les deux processus ou pour calculer la contribution des deux, des mesures de temps de vie de fluorescence auraient été nécessaires mais n'ont pu être faites car nous ne disposons pas des appareillages nécessaires à cette étude au Ripault comme au laboratoire AM₂N de Montpellier. Nous supposons que pour les fluorophores les moins riches en électrons, la contribution majoritaire sera dynamique tandis que pour les molécules les plus riches elle sera plutôt statique.

Dans le cas de l'inhibition dynamique, une diminution de l'intensité de fluorescence ainsi que de la durée de vie de l'état excité est observée tandis qu'en inhibition statique, seulement une inhibition de l'intensité de fluorescence est observée. Une étude spectroscopique résolue en temps nous aurait permis de trancher définitivement sur le type de mécanisme d'inhibition.

4 Etude de l'interaction fluorophore nitroaromatique

4.1 Etude d'une interaction entre les fluorophores et un nitro-aromatique à l'état fondamental

En solution, l'enregistrement du spectre d'absorption UV-Visible de chacun des composés étudiés avec des quantités croissantes de DNT ne fait pas apparaître de bandes d'absorption supplémentaires qui pourraient être liées à l'existence d'un « complexe » DNT-segment conjugué. Il n'apparaît pas de point isobestique caractéristique de la présence d'un complexe. Toutefois, comme nous allons le voir, nous avons pu isoler par co-cristallisation un composé défini solide constitué d'une molécule de phénylène (**1**) pour deux molécules de 1,3,5-trinitrobenzène (TNB). La structure de ce composé solide a pu être déterminée par diffraction des rayons X, faisant apparaître une interaction π - π localisée au niveau du lien éthylnylène du segment conjugué.

4.1.1 Etude d'un co-cristal, trinitrobenzène-Phénylène

Nous avons tenté d'isoler, par co-cristallisation du fluorophore phénylèneéthylnylène (**1**) et du 1,3,5-trinitrobenzène (TNB), un complexe dont la structure pourrait être déterminée par diffraction des rayons X. A notre connaissance, un tel complexe n'avait jamais pu être isolé dans le cas de composés phénylèneéthylnylènes. En revanche, de nombreux complexes π du TNB et de composés aromatiques tels que le triphénylène³⁶ ou le fluorène³⁷ sont référencés dans la littérature. Afin de favoriser la formation de cristaux, nous avons effectué cette étude sur le composé phénylène substitué par des groupements méthoxy. Les chaînes alkoxy compromettent l'obtention de monocristaux.

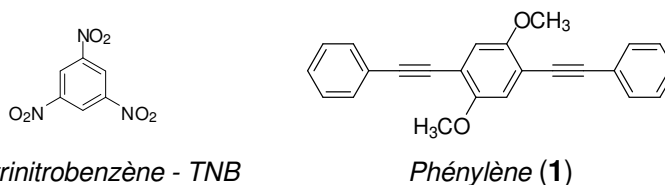


Figure 100 : Structures des deux molécules utilisées pour former le cocristal

La synthèse du composé (**1**) est décrite dans la Figure 101 ci-dessous.

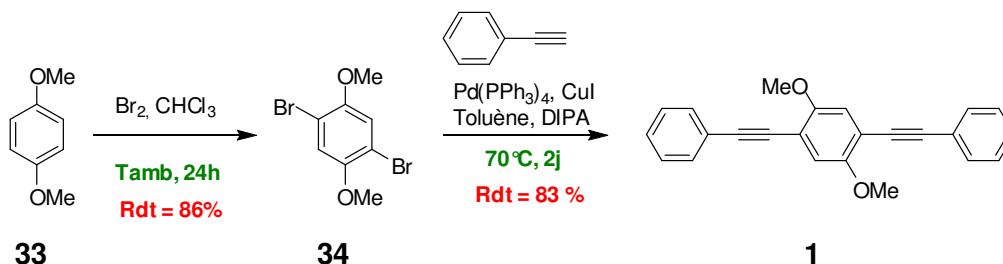


Figure 101 : Synthèse du phénylèneéthylnylène (**1**) possédant des substituants méthoxy

Un mélange équimolaire de TNB : Phénylène (1 : 1) a été co-cristallisé en laissant refroidir lentement une solution contenant les deux molécules dans l'acétonitrile à 80 °C. Les cristaux formés sont séparés de la solution par filtration. Deux types de cristaux ont été obtenus : des cristaux allongés de couleur rouge et des cristaux jaunes.

Après séparation des cristaux sous une loupe binoculaire, l'analyse RMN ^1H des cristaux solubilisés dans le chloroforme deutéré montre que le premier lot rouge correspond approximativement à un mélange 2/1 TNB/Phénylène tandis que le second lot de cristaux jaunes est composé seulement de phénylène (Figure 102). Lors d'une co-cristallisation d'un mélange TNB / Phénylène avec le rapport 2/1, seule la variété des cristaux rouges est obtenue. Ce sont ces cristaux qui font l'objet de notre étude reportée ici.

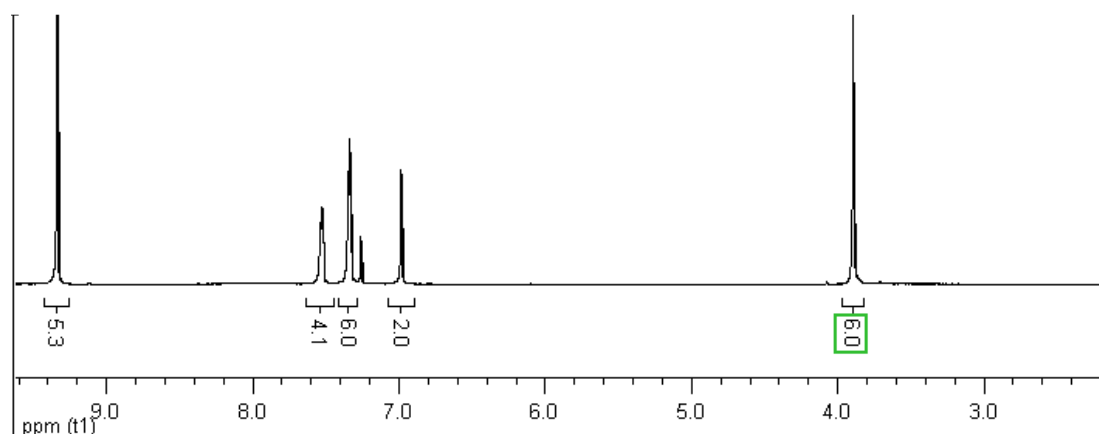


Figure 102 : Spectre de RMN ^1H (400MHz) du premier lot de cristaux rouges solubilisés dans le chloroforme deutéré

Les déplacements chimiques du TNB ne sont pas modifiés par la présence du phénylène dans la même solution. De même, les déplacements chimiques du phénylène seul en solution sont les mêmes que ceux rencontrés dans la Figure 102 en mélange avec du TNB. L'étude du spectre ci-dessus montre bien que les signaux caractéristiques des protons aromatiques du TNB à 9,3 ppm intègrent pour 5,3, tandis que chaque proton du phénylène intègre pour 1. Comme le TNB présente 3 protons équivalents, nous avons d'après la RMN ^1H un rapport de 5,3/3 soit 1,77 molécules de TNB pour une molécule de phénylène.

Une analyse thermogravimétrique nous permettra de connaître avec plus de précision le rapport stœchiométrique entre le TNB et le phénylène (**1**) dans le cristal (Figure 103).

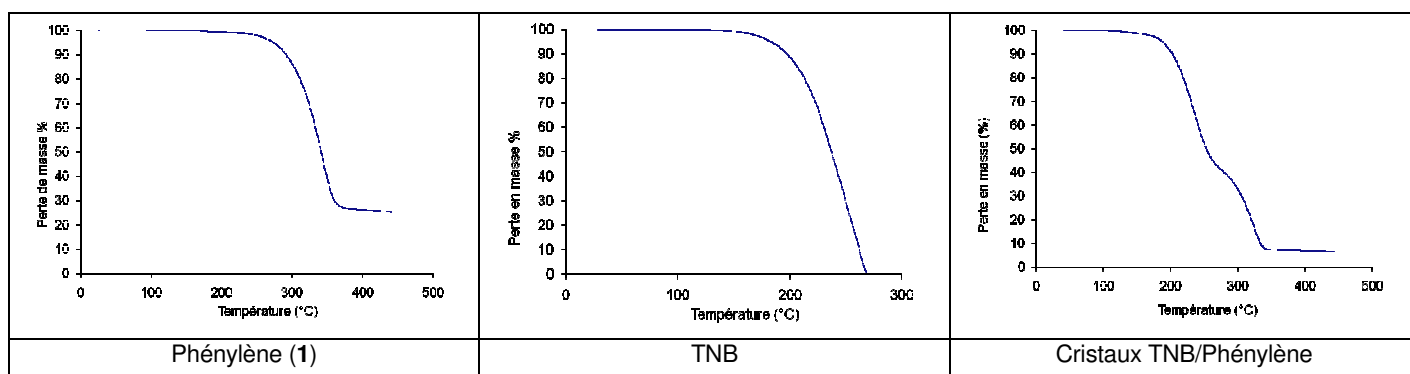


Figure 103 : Thermogrammes ATG sous air du phénylène, du TNB et des cristaux TNB/Phénylène

Le phénylène se dégrade à partir de 240°C et à 400°C la perte de masse est de 73%. Le trinitrobenzène se dégrade à partir de 160°C et, à 270°C, la perte de masse est totale. Lorsque nous étudions la perte de masse des cristaux TNB/Phénylène, il apparaît tout d'abord une perte correspondant à deux équivalents de TNB entre 160 et 250°C (Perte effective de 56,6% contre 55,7 % théoriquement). Ensuite, la seconde perte correspond à un équivalent d'un phénylène entre 250 et 350°C (Perte effective de 35% contre 32% théoriquement). Cette étude très simple et rapide permet de montrer que le rapport dans les cristaux est de 2/1 : TNB/Phénylène d'après l'ATG.

Le phénylène (1) et le TNB présentent respectivement une fusion à 177,5 et 122,9°C tandis que les cristaux TNB/Phénylène présentent une fusion plus haute à 195,4°C (Tableau 18).

Tableau 18 : Mesure des points de fusion du phénylène, du TNB et des cristaux formés à partir de TNB et de phénylène

Phénylène (1)	TNB	Cristaux TNB/Phénylène
T _{fus} = 177,5°C ΔH = 44469 J/mol	T _{fus} = 122,9°C ΔH = 14907 J/mol	T _{fus} = 195,4°C ΔH = 87601 J/mol

La comparaison des points de fusion et des enthalpies de fusion déterminés par DSC (Tableau 18), permet de penser que la cohésion du cristal TNB/Phénylène est plus forte que la cohésion de chacune des deux espèces prises séparément. Il y a donc une forte interaction stabilisante entre le TNB et le phénylène.

La nature de cette interaction stabilisante doit probablement être du type transfert de charge et doit être observable sur le spectre d'absorption UV-Visible du solide.

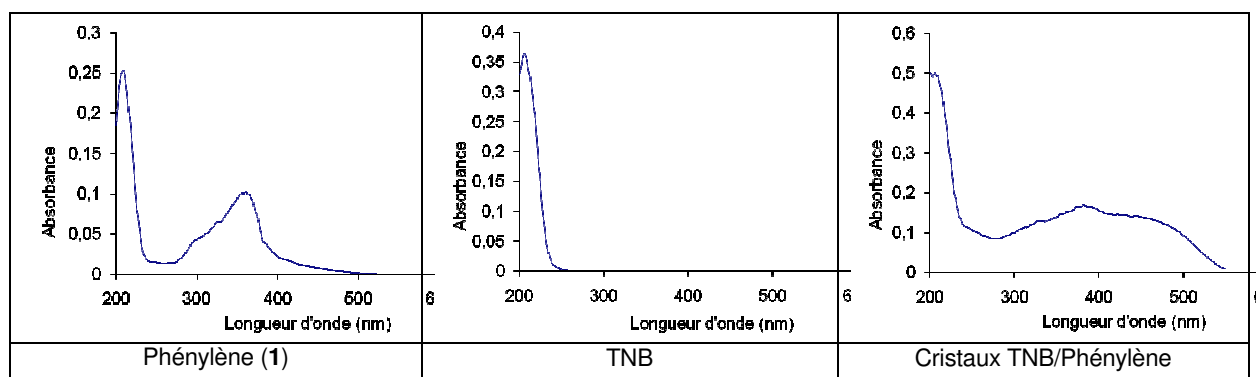


Figure 104 : Etude spectroscopique en absorption UV-Visible par réflexion à l'aide d'une sphère intégrante du phénylène, du TNB et des cristaux TNB/phénylène

L'utilisation d'un spectromètre équipé d'une sphère intégrante a permis d'obtenir le spectre d'absorption à partir de la mesure de la réflectance de l'échantillon. Les spectres du TNB et du phénylène (1) présentent respectivement une bande d'absorption à 206 nm et 357 nm. Le spectre du complexe TNB/Phénylène présente une bande d'absorption large centrée à 412 nm. L'observation d'une nouvelle bande d'absorption large est compatible avec la formation d'un complexe de transfert de charge.

La structure du complexe TNB/Phénylène a été résolue par diffraction des rayons X sur monocristal. Ce travail a été réalisé en collaboration avec Monique Tillard (LAMMI) de l'Institut Gerhardt. Les intensités diffractées ont été enregistrées à 293K au moyen d'un diffractomètre STOE CCD.

Le complexe TNB / Phénylène co-cristallise dans l'acétonitrile sous forme d'aiguilles rouges dans le système triclinique dans le groupe d'espace $P-1$. Les paramètres cristallographiques sont donnés dans le Tableau 19.

Tableau 19 : Paramètres cristallographiques du complexe TNB/phénylène

Triclinique $P-1$ $C_{36}H_{24}N_6O_{14}$
$a = 6.753(1) \text{ \AA}$ $b = 10.527(1) \text{ \AA}$ $c = 13.413(2) \text{ \AA}$ $\alpha = 73.79(1)^\circ$ $\beta = 85.20(1)^\circ$ $\gamma = 74.29(1)^\circ$ $V = 881.4(2) \text{ \AA}^3$ $Z = 1$ $R_1 = 0.0489$ Aiguilles rouges

L'unité asymétrique est composée d'une demi-molécule de phénylène localisée sur un centre d'inversion et d'une molécule indépendante de TNB (Figure 105).

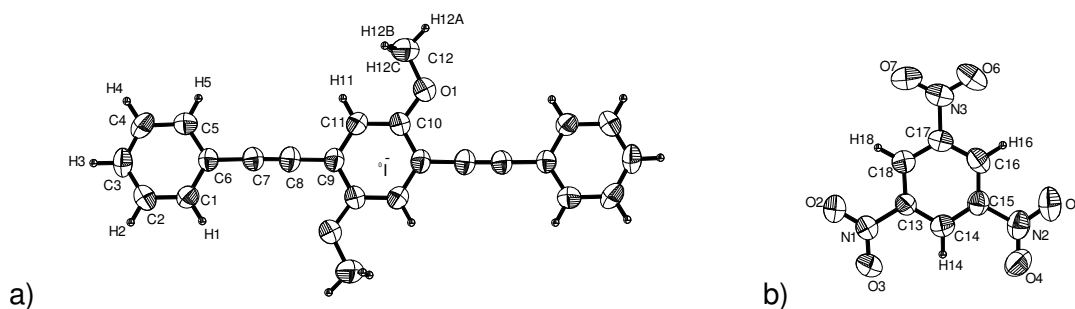


Figure 105 : Représentation ORTEP des deux molécules composant l'unité asymétrique

Pour le phénylène, les longueurs et angles de torsion sont voisins de ceux déterminés par *West et al.* pour la molécule analogue substituée par des groupements hexyloxy (**11**).³⁸

On observe au sein du cristal des empilements constitués d'une alternance de phénylène et de TNB (Figure 106 b) qui se développent le long de l'axe a. Le composé apparaît lamellaire le long de l'axe b (Figure 106 a) et présente une stœchiométrie de deux molécules de TNB pour une molécule de phénylène.

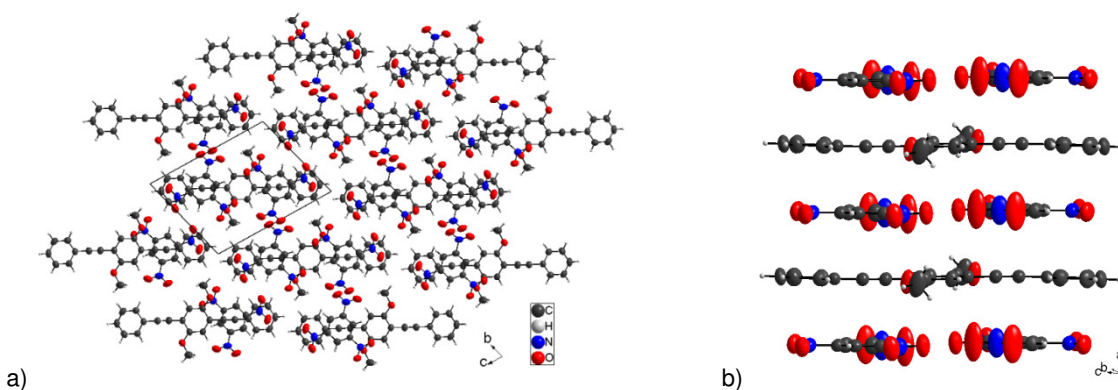


Figure 106 : Représentation d'un empilement selon l'axe a. a) vue de dessus l'axe a est perpendiculaire au plan de la feuille ; b) l'axe a est vertical, il est inscrit dans le plan de la feuille

Au sein de l'empilement, la stœchiométrie est le fruit de deux liaisons hydrogène entre deux molécules de TNB. Ces liaisons se forment entre l'atome d'oxygène du groupe nitro accepteur de liaison hydrogène et l'atome d'hydrogène du noyau aromatique donneur de liaison hydrogène.

La distance de 2,503 Å, inférieure à la somme des rayons de Van der Waals des atomes d'oxygène (1,52 Å) et d'hydrogène (1,2 Å), ainsi que l'angle C-H...O de 173,7°, proche de 180° montre que l'interaction qui génère le dimère plan est bien structurante (Figure 107). La supramolécule ainsi générée par liaisons hydrogènes présente une taille équivalente à celle du phénylène. Cela permet de générer l'empilement compact. L'existence de liaisons hydrogène dans les complexes cristallins du TNB est connue dans la littérature. Des liaisons hydrogène

entre le triphénylène et le TNB ont été observées dans un complexe moléculaire.³⁶ Des dimères de TNB analogues à ceux observés dans notre cas sont également décrits.³⁹

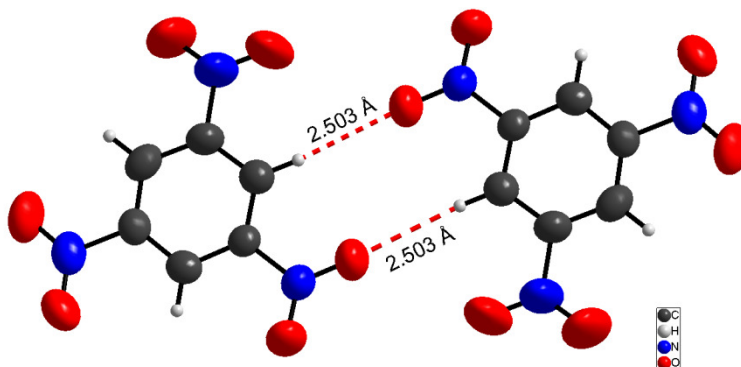


Figure 107 : Etude des angles et des distances entre deux molécules de TNB en interaction dans le cristal

Le recouvrement maximum est attendu pour un complexe 1 : 1, mais l'empilement compact est favorisé par une stœchiométrie TNB : Phénylène de 2 : 1 car la taille d'un dimère de TNB est proche de la taille d'une molécule de phénylène.

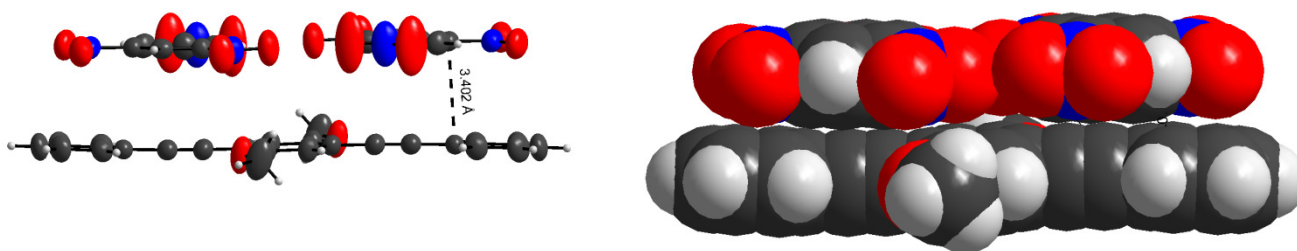


Figure 108 : Etude des distances entre le dimère de TNB et le phénylène en interaction dans le cristal

La distance entre les plans du phénylène et du dimère de TNB au sein de l'empilement est inférieure à 3,4 Å, ce qui est proche de la somme des rayons de Van der Waals de deux atomes de carbone ($2 \times 1,7$ Å) (Figure 108). L'empilement est donc dirigé par des interactions π entre les dimères de TNB et le phénylène.

La structure cristalline d'un solvate du TNB avec du benzène, décrite dans la littérature, met en évidence l'existence d'interactions π - π qui dirigent l'empilement entre le benzène et le TNB (la distance décrite entre les plans aromatiques est de 3,39 Å).³⁹

La Figure 109 nous montre la position qu'occupe une molécule de TNB au dessus (ou au dessous) du phénylène. Il apparaît que les centres des deux molécules de TNB se situent à l'aplomb des deux triples liaisons du phénylène à une distance inférieure à 3,4 Å. Cette position peut résulter d'une interaction spécifique entre la triple liaison et le TNB, mais également de l'empilement compact obtenu par une alternance de dimères de TNB et de Phénylène. Le dimère de TNB positionne, en effet, le motif éthyne en vis-à-vis du TNB.

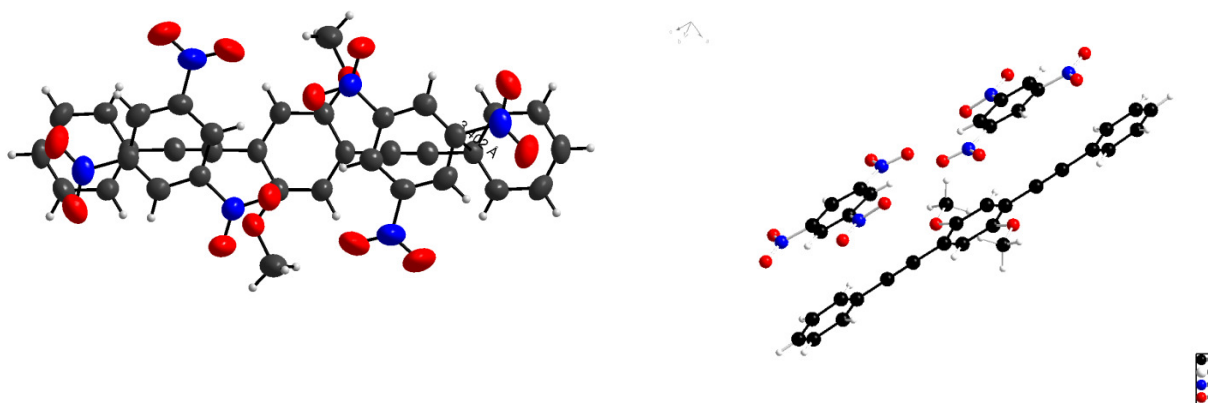


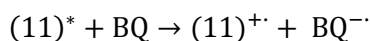
Figure 109 : Représentation de la position du dimère de TNB sur le phénylène

Toutefois, les températures et les enthalpies de fusion élevées (195,4 °C ; 87,60 kJ.mol⁻¹) de ce complexe (Tableau 18) permettent de penser que de fortes interactions ont lieu entre le TNB et la molécule π conjuguée. L'existence d'interactions spécifiques TNB-éthynyle n'est pas exclue. L'enregistrement à l'état solide de spectres de RMN du carbone pourrait apporter des informations complémentaires. Cet enregistrement n'a pu être possible techniquement. De même, des informations complémentaires pourraient être obtenues en faisant appel aux méthodes quantiques de la chimie qui permettent d'étudier de telles interactions à l'état gazeux.

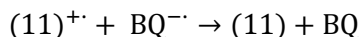
4.2 Etude d'une interaction à l'état excité – transfert d'électron photoinduit

4.2.1 Rappels bibliographiques

Kamat *et al.* ont décrit les interactions à l'état excité et la réactivité photochimique d'oligomères conjugués. Leur cas d'étude est la molécule phénylèneéthynylène (**11**) possédant des chaînes hexyloxy.¹⁸ Ce qui nous intéresse particulièrement est la description qu'ils font de l'inhibition de la fluorescence du phénylène (**11**) par la benzoquinone. D'après ces auteurs, l'inhibition de fluorescence se fait par un mécanisme à la fois statique et dynamique. Ils décrivent un transfert d'électrons du phénylène excité vers la benzoquinone par spectroscopie d'absorption transitoire. De plus, une expérience de radiolyse pulsée a permis de confirmer l'empreinte spectroscopique du cation-radical du phénylène (**11**) par la présence de bandes d'absorption entre 500 et 600 nm. Selon les auteurs, le processus d'inhibition de l'état excité suit un transfert d'électrons photoinduit. C'est-à-dire que l'électron sur le niveau LUMO du phénylène excité va être transféré transitoirement sur la benzoquinone. Deux nouvelles espèces vont alors apparaître : le cation radical du phénylène et l'anion radical de la benzoquinone.



Ensuite, une recombinaison de charge s'opère pour donner les espèces phénylène et benzoquinone dans leur état fondamental. Ce processus a eu lieu sans émission de lumière.



La même équipe a modélisé, par des méthodes quantiques élaborées telles que des méthodes de fonctionnelles de densité (DFT), la molécule (**11**) à l'état fondamental et dans le premier état excité S1. Si à l'état fondamental, la molécule peut adopter plusieurs conformations (la rotation des phénylènes étant assez libre par suite de la symétrie cylindrique des triples liaisons) en revanche, à l'état excité, la molécule adopte après relaxation une conformation coplanaire rigide. D'après ces auteurs, ceci peut entraîner une structuration vibronique de la bande de fluorescence ainsi qu'un important déplacement de Stokes.¹⁹

L'inhibition de fluorescence peut aussi bien être due à un processus statique, par l'absence d'émission d'un complexe à l'état fondamental, qu'à un processus dynamique qui fait intervenir une inhibition bimoléculaire à l'état excité.²⁷ Dans le cas d'un processus statique, K_{SV} est une constante d'association correspondant à la préassociation entre le fluorophore et l'analyte. Ainsi, la constante de vitesse collisionnelle de l'analyte n'est pas impliquée dans une inhibition statique et la durée de vie de la fluorescence est indépendante de la concentration en analyte. *A contrario*, dans le cas de l'inhibition dynamique, la durée de vie de fluorescence diminue lorsque l'analyte est ajouté. Les relations se compliquent dès lors que l'inhibition subit les deux contributions de nature dynamique et statique. Des informations complémentaires sur la relation de Stern-Volmer se trouvent en annexe B pour distinguer les contributions dynamique et statique qui peuvent s'additionner. Nous ne disposons pas au laboratoire, que ce soit à Montpellier ou au Ripault des appareillages nécessaires à la mesure des durées de vie et par conséquent nous n'avons pas pu différencier les contributions dynamique et statique. Tout au long de notre étude, nous avons utilisé la relation classique de Stern-Volmer où $I_0/I = 1 + K_{SV}[Q]$ en faisant l'hypothèse que nous étions face à une inhibition soit complètement dynamique, soit complètement statique.

Dans la littérature, plusieurs études d'inhibition de fluorescence en solution par les nitroaromatiques ont été décrites. Ainsi, l'inhibition du pyrène ($\lambda_{ex}=325$ nm / $\lambda_{em}=350-500$ nm) par le DNT dans l'acétonitrile présente une constante de Stern-Volmer de 386 M⁻¹ sans correction du filtre interne.²³ Swager *et al.*²⁴ ont étudié en solution dans le chloroforme un poly(phénylèneéthynylène) contenant des pentiptycènes^{25,26} ($\lambda_{ex}=410$ nm / $\lambda_{em}=426$ nm) vis-à-vis de nitroaromatiques. Il apparaît que l'inhibition de fluorescence dynamique correspond à $K_D=18$ M⁻¹ et que la constante d'inhibition statique est $V=26$ M⁻¹. Des études sur des molécules de structure voisine ont montré qu'en enrichissant des molécules π conjuguées par des substituants donneurs, la contribution du mécanisme d'inhibition dynamique tendait à diminuer au profit du processus statique. Dans cet article l'effet de filtre interne n'est pas considéré. Le mécanisme d'inhibition envisagé est un transfert d'électron photoinduit.

Trogler *et al.*^{27,28} ont décrit l'étude de l'inhibition de leurs polysiloles dans le toluène ($\lambda_{\text{ex}}=340$ nm / $\lambda_{\text{em}}=480-510$ nm) par les nitroaromatiques. La nature de l'inhibition est purement statique car le rapport τ_0/τ est indépendant de la concentration en nitroaromatique. Les constantes d'inhibition statique pour chacun des polysiloles testés sont de l'ordre de 2000 M^{-1} . Dans cet article, l'effet de filtre interne n'est également pas considéré. Le mécanisme d'inhibition envisagé est également un transfert photoinduit.

Les composés développés dans le cadre de cette thèse présentent des constantes de Stern-Volmer comprises entre 40 et 130 M^{-1} après correction du filtre interne. Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que celles observées dans la littérature pour des molécules organiques π conjuguées. Les polysiloles de Trogler présentent des constantes de Stern-Volmer beaucoup plus importantes. Nous ne pouvons pas les comparer aux nôtres car les structures moléculaires sont très différentes.

4.2.2 Résultats expérimentaux

Nous n'avons pu disposer des techniques expérimentales permettant de mettre en évidence le transfert d'électron photoinduit (spectre d'absorption transitoire) et les mesures de durée de vie (fluorescence résolue temporellement). Nous nous sommes donc limités à mettre en évidence des corrélations éventuelles entre les niveaux électroniques des fluorophores et leur inhibition de fluorescence en présence de DNT.

4.2.2.1 Etude d'une corrélation entre les niveaux électroniques du fluorophore et les valeurs de KSV

Afin de vérifier si un mécanisme de type transfert d'électron photoinduit peut avoir lieu dans nos conditions entre les fluorophores phénylèneéthynylènes substitués et le DNT, nous avons étudié par voltamétrie cyclique les vagues d'oxydation et de réduction qui permettent de calculer les niveaux électroniques HOMO et LUMO de chacune des espèces.

L'étude par voltamétrie cyclique d'une substance électroactive donne l'évolution de l'intensité d'électrolyse **I** en fonction du potentiel **V** appliqué à une électrode fixe au contact du composé à étudier, soit $I=f(V)$. Pour réaliser les mesures, une cellule électrochimique à trois électrodes est utilisée. La molécule à étudier est déposée avec quelques cristaux de TBAPF₆ sur une électrode de travail en platine sur laquelle s'effectue la réaction d'oxydation ou de réduction du produit. Cette électrode est plongée dans un électrolyte (tétraéthylammonium hexafluorophosphate – TBAPF₆ à 0,1M dans l'acétonitrile ou le propionitrile) avec une contre-électrode de platine et un fil d'argent comme électrode de référence. L'électrode de travail est alors soumise à un potentiel (par rapport à l'électrode de référence) variant linéairement avec le temps avec une vitesse de l'ordre de 100 mV.s^{-1} . La mesure consiste à relever le courant résultant entre l'électrode de travail et la contre-électrode. Les solutions sont préalablement dégazées à l'azote afin d'éviter la présence d'oxygène qui est électroactif et qui perturberait les

mesures. Les solvants utilisés sont préalablement distillés afin d'éliminer les traces d'eau. Le fil d'argent a été calibré par rapport à l'électrode au calomel saturé (ECS) avec une solution de ferrocène (couple Fc/Fc^+). Toutes les valeurs de potentiel citées dans cette thèse ont été effectuées avec une pseudo-référence en fil d'argent qui présente un potentiel de -0,02V/ECS.

Les propriétés redox d'une molécule sont reliées à ses niveaux d'énergie HOMO (potentiel d'oxydation) et LUMO (potentiel de réduction). A partir des données électrochimiques et de la relation empirique utilisée par Heeger *et al.*⁴⁰, il est possible de calculer les valeurs des niveaux d'énergie HOMO et LUMO du composé :

$$E_{\text{HOMO}} = -(\phi_p + 4,39) \text{ (eV)}$$

$$E_{\text{LUMO}} = -(\phi_n + 4,39) \text{ (eV)}$$

Où ϕ_p est le potentiel de début d'oxydation et ϕ_n est le potentiel de début de réduction du composé. La différence entre les potentiels de début d'oxydation et de début de réduction permet d'estimer l'énergie du *gap* électrochimique $\Delta\phi$ du composé.

La lecture des potentiels est effectuée graphiquement et comporte donc une certaine incertitude, qui peut être réduite en effectuant plusieurs mesures électrochimiques. A chaque mesure nouvelle, la solution d'électrolyte support et le dépôt sur l'électrode de travail sont renouvelés.

Les valeurs des potentiels de réduction et d'oxydation des 3 molécules étudiées figurent dans le tableau ci-dessous. Les valeurs énergétiques des niveaux LUMO et HOMO correspondant ont été calculées.

Tableau 20 : niveaux énergétiques des orbitales HOMO et LUMO

	LUMO ($E_{\text{Réduction}}$)	HOMO ($E_{\text{Oxydation}}$)	Gap électrochimique	Gap optique
Phénylèneéthynylène (2) dans l'acétonitrile	-2,52 eV (-1,87V Vs ECS)	-5,68 eV (1,29V Vs ECS)	3,16 eV	3,10 eV
Phénylènevinylène (3) dans l'acétonitrile	-2,47 eV (-1,90V Vs ECS)	-5,40 eV (1,00V Vs ECS)	2,93 eV	2,85 eV
Phénylèneéthiénylène (4) dans le propionitrile	-2,44 eV (-1,95V Vs ECS)	-5,24 eV (0,85V Vs ECS)	2,80 eV	2,76 eV

La mesure des potentiels de réduction des trois molécules étudiées est approximative car le solvant et l'électrolyte support sont réduits pour les potentiels proches de -2V. Nous observons que les valeurs des gaps électrochimique et optique sont en accord pour chaque molécule.

Kamat *et al.*¹⁸ ont décrit dans la littérature les potentiels d'oxydation et de réduction du phénylèneéthynylène (11) avec des chaînes hexyloxy. Ils mesurent un potentiel d'oxydation de 1,1V Vs SCE dans l'acétonitrile. Ils estiment le potentiel de réduction à environ -2V. Ces

valeurs sont proches de celles que nous avons mesurées pour le phénylèneéthynylène (**2**) bien que les solvants ne soient pas les mêmes.

Les potentiels de réduction du phénylènevinylène (**3**) sont proches de ceux décrits dans la littérature pour une molécule identique ne variant que par la longueur des chaînes grasses (OC_4 à la place de OC_8). Ainsi, le potentiel d'oxydation de cette molécule décrit pour une électrode en platine / SCE est de 0,95V, le gap optique est 2,88eV.⁴¹

Les niveaux électroniques LUMO et HOMO de chacun des composés (**2**), (**3**) et (**4**) étudiés ne permettent pas d'expliquer les différences observées pour les constantes de Stern-Volmer K_{SV} . La plus forte inhibition est observée avec le phénylèneéthynylène (**2**) qui possède le niveau LUMO le plus bas des trois molécules étudiées. Les différences observées en termes de constantes d'inhibition pourraient venir de la géométrie cylindre du phénylèneéthynylène qui faciliterait les collisions entre l'inhibiteur et le fluorophore. En l'état de nos connaissances, nous ne pouvons pas expliquer le classement des trois fluorophores vis-à-vis de leur inhibition par le DNT.

Afin de comprendre le classement de sensibilité des cinq composés de la série homologue phénylèneéthynylène et pour proposer un mécanisme d'inhibition, nous avons mesuré par voltamétrie cyclique les potentiels d'oxydation et de réduction qui amènent aux niveaux énergétiques des orbitales HOMO et LUMO.

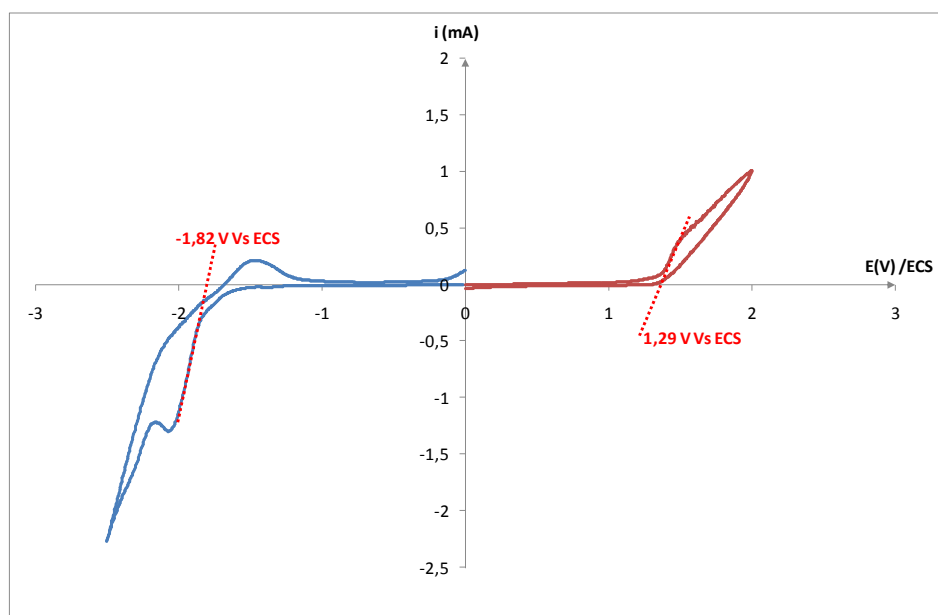


Figure 110 : Voltammogramme de la diimine (**13**) (Pt, CH_3CN , TBAPF_6 (0,1M) 100 mV/s)

Tableau 21 : niveaux énergétiques des orbitales HOMO et LUMO mesurées par voltamétrie cyclique dans l'acétonitrile

	LUMO ($E_{\text{Réduction}}$)	HOMO ($E_{\text{Oxydation}}$)	Gap électrochimique	Gap optique (λ_{onset})
Diimide (12)	-3,13 eV (-1,26V Vs ECS)	-5,76 eV (1,37V Vs ECS)	2,63 eV	2,76 eV (449 nm)
Dialdéhyde (30)	-3,08 eV (-1,31V Vs ECS)	-5,61 eV () (1,22V Vs ECS)	2,53 eV	2,83 eV (438 nm)
Diimine (13)	-2,57 eV (-1,82V Vs ECS)	-5,68 eV (1,29V Vs ECS)	3,11 eV	2,94 eV (422 nm)
Phénylène (2)	-2,52 eV (-1,87V Vs ECS)	-5,68 eV (1,29V Vs ECS)	3,16 eV	3,10 eV (400 nm)
Diamine (15)	-2,46 eV (-1,93V Vs ECS)	-5,61 eV (1,22V Vs ECS)	3,15 eV	3,05 eV (406 nm)

La mesure du potentiel de réduction du DNT dans les mêmes conditions donne -0,79V Vs ECS. Le niveau de son orbitale LUMO est donc -3,60 eV. La mesure du potentiel de réduction du phénylène et de la diamine est approximative car le solvant et l'électrolyte support sont réduits pour les potentiels proches de -2V. Il apparaît néanmoins que le niveau LUMO des molécules étudiées traduit leur richesse en électrons π au sein d'une même série. Les fluorophores étudiés donnent le classement suivant en tenant compte de leur niveau LUMO :

Diimide (12) < Dialdéhyde (30) < Diimine (13) < Phénylène (2) < Diamine (15)

Il apparaît que ce classement des niveaux LUMO est en accord avec le classement des constantes de Stern-Volmer. Afin de comprendre cet accord entre les niveaux LUMO des fluorophores et leur sensibilité vis-à-vis du DNT en solution, nous pouvons tracer un diagramme énergétique.

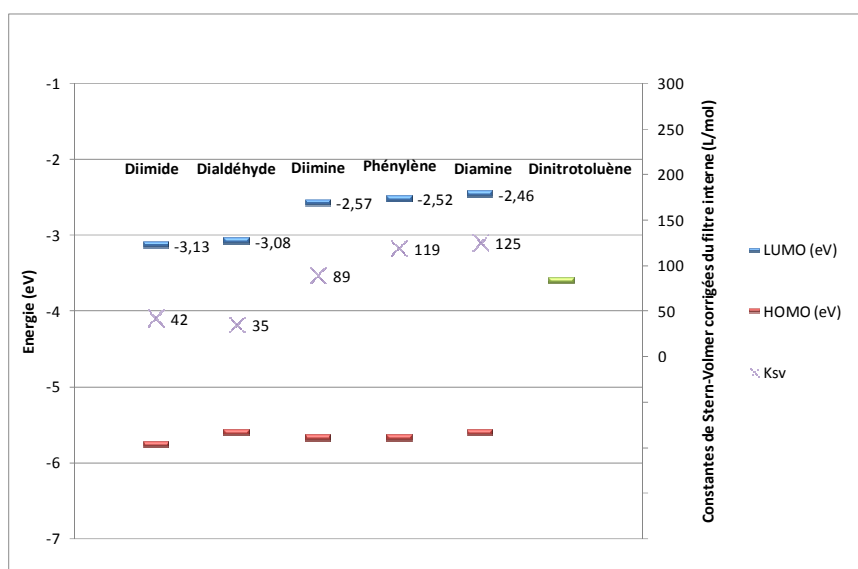


Figure 111 : diagramme énergétique des niveaux HOMO et LUMO de chacun des fluorophores corrélé à leur constante de Stern-Volmer corrigée du filtre interne

Ce diagramme énergétique représentant les niveaux électroniques HOMO et LUMO de chacun des fluorophores étudiés permet de corréler le niveau de LUMO aux constantes de

Stern-Volmer calculées pour chaque fluorophore vis-à-vis du DNT. Il apparaît nettement que les valeurs des constantes de Stern-Volmer corrigées des effets du filtre interne du DNT sont liées aux niveaux LUMO des fluorophores. En effet, le niveau LUMO tout comme les constantes de Stern-Volmer augmentent lorsque les substituants externes du segment conjugué ont un caractère qui tend à être donneur. Deux groupes sont distinguables : les diimine (**13**), phénylène (**2**) et diamine (**15**) présentent les niveaux LUMO et les K_{SV} les plus élevés tandis que les diimide (**12**) et dialdéhyde (**30**) présentent des niveaux LUMO et des K_{SV} nettement inférieurs.

Dans notre cas, les niveaux électroniques et plus particulièrement les niveaux des LUMO des composés de la série phénylèneéthynylène vont dans le sens d'un tel mécanisme. En effet, lorsqu'une molécule conjuguée est excitée par un photon d'énergie convenable, une transition HOMO-LUMO s'opère ($\pi \rightarrow \pi^*$ dans le cas du phénylène) et une espèce à l'état excité est formée transitoirement (10^{-9} s). A l'état excité, cette molécule possède un électron sur la HOMO et un électron sur la LUMO. Comme les rendements quantiques de fluorescence de la diamine et du phénylène sont proches de l'unité, nous pouvons raisonnablement considérer que l'électron se trouvant dans la LUMO est un singulet. Cet électron a donc pour vocation de se désexciter radiativement en retournant sur la HOMO et en émettant de la lumière. Dans le cas où une molécule de 2,4-dinitrotoluène se trouve à proximité d'un fluorophore excité, l'électron singulet se trouvant sur la LUMO passera sur la LUMO du DNT après collision entre les deux molécules. A ce stade, deux nouvelles espèces viennent de se former, le cation radical du fluorophore résultant de la perte d'un de ses électrons π et l'anion radical du DNT résultant du gain d'un électron. Ces espèces radicalaires sont formées transitoirement car un transfert d'électron en retour du nitroaromatique vers le fluorophore va avoir lieu pour rendre les deux molécules dans leur état fondamental. Ce processus photophysique appelé *transfert d'électron photoinduit* s'opère sans émission de lumière et est donc responsable de l'inhibition de fluorescence observée.

Plus l'écart entre les niveaux LUMO du fluorophore et du nitroaromatique sera important plus rapide sera le transfert et par conséquent, plus il sera compétitif par rapport à l'émission de fluorescence. C'est pour cela que la sensibilité la plus forte des fluorophores vis-à-vis du DNT est observée pour le phénylène et la diamine qui possèdent les niveaux LUMO les plus hauts. L'inhibition sera renforcée si nous travaillons avec des nitroaromatiques encore plus pauvres en électrons tels que le TNT par exemple.

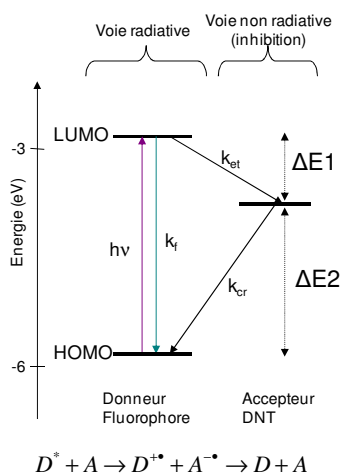


Figure 112 : Mécanisme de transfert d'électron photoinduit responsable de l'inhibition de fluorescence de nos molécules par le DNT

Avec k_f , la constante de vitesse d'émission de fluorescence ; k_{et} , la constante de vitesse du transfert d'électron ; k_{cr} , la constante de vitesse de la recombinaison de charges.

En conclusion, à l'état dissous, les propriétés électroniques des fluorophores gouvernent l'inhibition de fluorescence causée par le DNT. Elle dépend de la concentration en DNT, de l'écart $\Delta E1$ et enfin de la constante d'association entre le fluorophore et le DNT. L'écart $\Delta E1$ correspond à la différence énergétique entre les niveaux LUMO du fluorophore et LUMO du nitroaromatique et plus cet écart sera important plus la constante de transfert d'électron k_{et} sera importante. Cela signifie qu'il faut augmenter le niveau LUMO du fluorophore pour augmenter sa sensibilité vis-à-vis des nitroaromatiques. Swager *et al.*²⁶ indiquent que l'inhibition de fluorescence varie d'un facteur $\exp(-\Delta E1)^2$.

En conclusion, au sein d'une même série de molécules (phénylèneéthynylènes), il existe une corrélation entre le niveau LUMO du fluorophore et la constante de Stern-Volmer calculée lors de l'inhibition de fluorescence par le DNT en solution. Les composés les plus sensibles au DNT présentent les niveaux LUMO les plus élevés.

4.2.2.2 Etude de la richesse électronique des composés par résonance magnétique nucléaire du carbone 13

Il existe une relation bien connue entre le déplacement chimique et la charge de l'atome étudié en spectroscopie de RMN. La RMN est un bon outil pour sonder la distribution électronique au sein d'entités moléculaires π conjuguées. Des études récentes ont montré que la polarisation des triples liaisons de tolans pouvait être déduite des déplacements chimiques du carbone 13.^{42,43}

La spectroscopie de résonance magnétique nucléaire est une méthode de caractérisation qui nous informe sur la structure de nos composés mais également sur les effets électroattracteurs ou électro-donneurs qu'ont les substituants sur les électrons π

délocalisés du segment conjugué. Les spectres RMN ^1H et ^{13}C de chacun des composés synthétisés ont été enregistrés après dissolution dans le chloroforme deutéré. Le détail de l'attribution de chacun des pics de RMN ^1H et ^{13}C est présenté en Annexe A pour l'ensemble des cibles et intermédiaires synthétisés.

Nous utiliserons les informations apportées par la RMN ^{13}C , en particulier le déplacement chimique de certains atomes de nos molécules pour rendre compte des effets électroniques qu'ont les substituants externes sur le nuage π -conjugué des molécules étudiées. A titre d'illustration, le spectre RMN ^{13}C de la diimine (**13**) dans le chloroforme sur un spectromètre 400 MHz est présenté dans la Figure 113 ci-dessous.

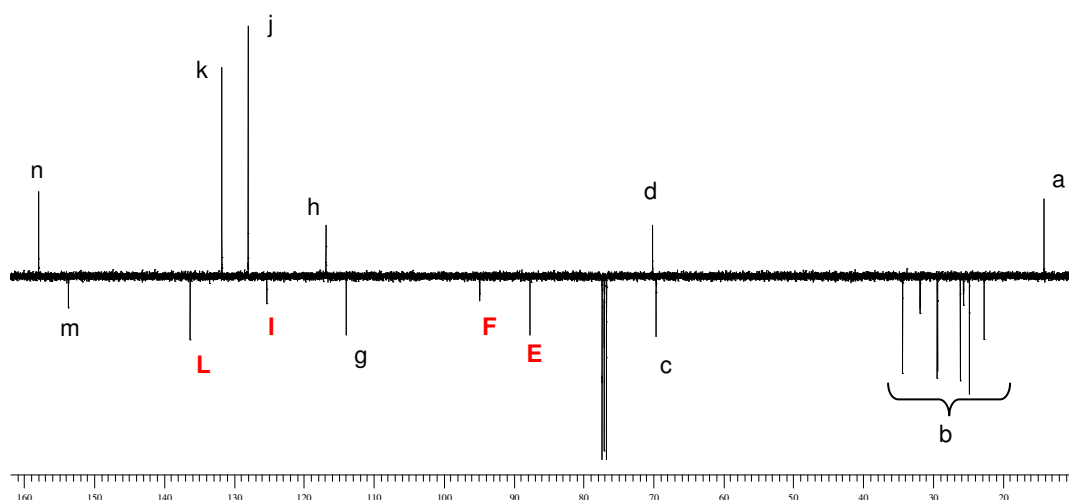


Figure 113 : Spectre de RMN ^{13}C de la molécule diimine (**13**) dans le CDCl_3 , 400 MHz

Nous nous intéressons aux pics E, F, I et L correspondant aux atomes de carbones sur lesquels apparaissent le plus distinctement les effets des substituants. Il s'agit particulièrement des atomes de carbone des triples liaisons, du carbone adjacent à la triple liaison appartenant au noyau externe et du carbone le plus externe des phényles périphériques. L'attribution de ces pics est présentée sur la Figure 114. L'attribution des pics du massif b est présentée dans le détail en annexe A.

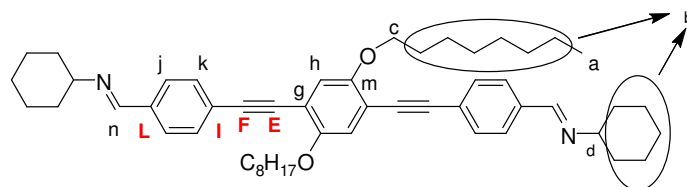


Figure 114 : attribution partielle des pics de RMN ^{13}C de la molécule diimine (**13**)

Nous avons rassemblé dans le tableau suivant, les déplacements chimiques des quatre positions clés pour chacune des cibles étudiées. La molécule diimide (**12**) présente le groupement le plus électroattracteur, les dialdéhyde (**30**) et diimine (**13**) présentent des effets électroattracteurs moindres et les molécules diamine (**15**) et phénylène (**2**) présentent un caractère plutôt donneur.

Tableau 22 : Déplacement chimiques de certains atomes de carbone des différents segments conjugués

	δ (ppm) RMN ^{13}C (CDCl_3 , 400MHz)			
	C^{E}	C^{F}	C^{I}	C^{L}
Diimide (12)	90,2	93,7	129,4	132,4
Dialdéhyde (30)	90,0	94,3	129,8	135,5
Diimine (13)	87,7	94,9	125,3	136,3
Diamine (15)	85,7	94,9	121,9	141
Phénylène (2)	84,9	93,8	122,5	127,3 (CH)

Cette étude nous permet de percevoir clairement l'influence des densités de charges sur les déplacements chimiques de ^{13}C . Nous pouvons observer que le déplacement chimique des carbones C^{E} et C^{I} est déplacé vers les champs forts lorsque les substituants ont un effet donneur. Les substituants donneurs d'électrons augmentent le blindage des carbones C^{E} et C^{I} , tandis que les substituants électroattracteurs diminuent ce blindage. L'effet mésomérique en position C^{E} et C^{I} produit une diminution de la densité électronique lorsque les groupes R sont électroattracteurs. Dans la Figure 115 il apparaît clairement que nos composés, et plus particulièrement ceux qui possèdent des groupements R électroattracteurs, présentent un *effet Push-Pull*^{42,43}. En effet, comme le substituant octyloxy est donneur lorsque les substituants R sont électroattracteurs, les électrons sont délocalisés du centre vers la périphérie de la molécule.

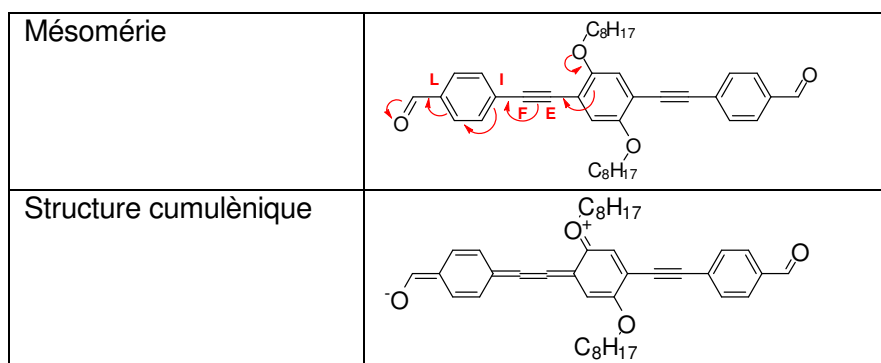


Figure 115 : Formes de résonance par mésomérie de la molécule dialdéhyde

Le carbone C^{F} n'est que peu influencé par les différents substituants, car il est trop loin des groupements R pour subir les effets inductifs et, de plus, sa densité électronique n'est pas très affectée par les effets mésomériques. Le C^{L} présente un déblindage lorsque les substituants présentent un effet donneur et inversement un blindage lorsque les substituants sont électroattracteurs. Le carbone C^{L} du phénylène n'est pas à considérer car il s'agit d'un carbone tertiaire substitué par un proton (CH) contrairement aux autres carbones qui sont tous quaternaires. La position C^{L} de la diamine (**15**) subit les effets inductifs $-\text{I}$ de l'azote en position β qui présente une électronégativité plus forte que l'atome de carbone. Les deux dérivés dialdéhyde (**30**) et diimine (**13**) ont des fonctions carbonyles ou imine qui exercent des effets

similaires sur la position c^L . C'est pour cela que les déplacements chimiques de ces deux molécules sont proches.

L'étude de résonance magnétique du carbone 13 a permis de bien mettre en évidence les effets qu'exerçaient les substituants sur le segment conjugué. Il est possible de classer les cinq molécules étudiées selon l'effet électroattracteur ou électrodonneur des substituants périphériques.

Diimide (12) > Dialdéhyde (30) > Diimine (13) > Diamine (15) > Phénylène (2)

Le plus électroattracteur

Le moins électroattracteur

4.3 Etude chromatographique

Une approche pour évaluer l'affinité relative, à l'état fondamental, des segments conjugués riches en électrons avec des composés de faible densité électronique, tels les nitroaromatiques, a consisté en une étude par chromatographie liquide haute performance (HPLC) sur des colonnes dont la phase stationnaire est acceptrice d'électrons.

Ce travail exploratoire a été réalisé en collaboration avec Dr G. Félix du Laboratoire des Matériaux Moléculaires et Biomoléculaires de l'Université de Marseille Luminy, spécialiste des silices modifiées et de leurs applications en HPLC. La séparation chromatographique s'opère par la formation de complexes de transfert de charges entre les composés π conjugués riches en électrons et la silice modifiée chimiquement par des groupements accepteurs d'électrons qui constitue la phase stationnaire.⁴⁴ Ce type de concept s'est révélé très performant pour la détection d'hydrocarbures polyaromatiques,⁴⁵ pour leur dosage y compris dans des matrices lipidiques.⁴⁶

Deux types de phases stationnaires ont été successivement testées dans des conditions comparables (longueur de colonne (15 cm), débit d'éluant (1 mL/min), granulométrie des phases utilisées (5 μ m), diamètre des pores 100 nm). L'évaluation des paramètres chromatographiques tels que le caractère éluant de la phase mobile et les temps de rétention des substrats conjugués permettent ainsi de donner des indications sur l'affinité relative des composés d'une même famille.

La première phase stationnaire étudiée est une silice greffée par des groupements tetrachlorophthalamidopropyle (TCP) rendue acceptrice d'électrons par les deux carbonyles et les quatre atomes de chlore qui diminuent la densité électronique du noyau aromatique de la structure phtalimide.

Cette phase stationnaire s'est révélée adaptée à l'analyse des dialdéhyde (30), diimine (13), diamine (15) et diimide (12). En raisonnant sur la polarité de l'éluant utilisé et sur la valeur

du temps de rétention à composition de phase mobile identique, il est possible de conclure qualitativement sur l'affinité relative des quatre composés avec la phase stationnaire acceptrice d'électrons.

L'élution de **(30)**, **(13)**, **(15)** et **(12)** nécessite une phase mobile hexane/CH₂Cl₂. Comme le montre la Figure 116, **(30)** est élué à $t_R = 6,5$ min avec une phase mobile hexane/CH₂Cl₂: 80/20 avec une bonne résolution pour le pic chromatographique, tandis que l'élution de **(13)** nécessite une phase mobile plus polaire hexane/CH₂Cl₂: 75/25 pour donner lieu à un signal chromatographique mal résolu à un t_R de l'ordre de 7,5 min. La comparaison de ces analyses chromatographiques montre que l'aldéhyde **(30)** a moins d'affinité que la diimine **(13)** vis-à-vis de la phase acceptrice d'électrons.

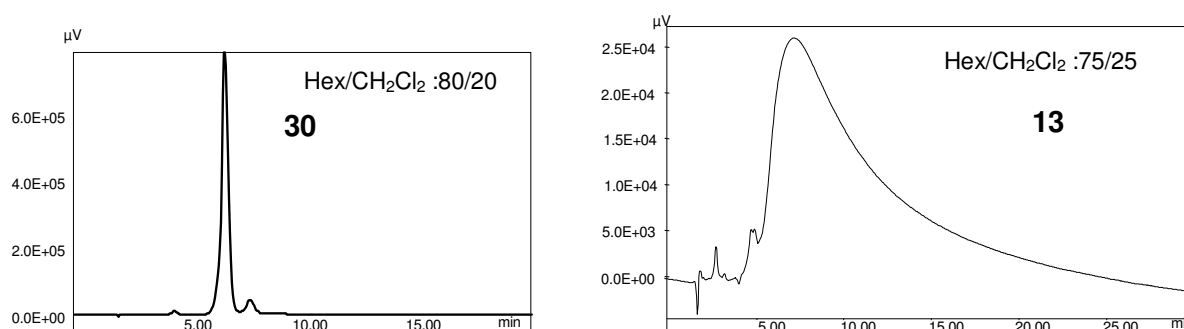


Figure 116 : Analyse comparée du dialdéhyde **30** et de la diimine **13** sur silice greffée TCP

En étendant notre démarche comparative à **(15)** et à **(12)**, la Figure 117-a montre que **(12)** dont la densité électronique est appauvrie par la présence des groupements imide, est le composé qui présente le moins d'affinité avec la phase TCP tandis que la diamine **(15)**, riche en électrons, est très retenue par la phase TCP : en effet, il faut augmenter le pouvoir éluant de la phase mobile en ajoutant de la triéthylamine pour obtenir la séparation chromatographique d'un mélange de **(13)** et de **(15)** (Figure 117-b). La comparaison des temps de rétention de **(12)** ($t_R = 3,9$ min), de **(30)** ($t_R = 6,5$ min) et de **(13)** ($t_R = 7,5$ min) avec une phase mobile hexane/CH₂Cl₂ (Figure 116 et Figure 117-a) et la comparaison des conditions d'analyses de **(13)** ($t_R = 2,5$ min) et de **(15)** ($t_R = 6,5$ min) (Figure 117-b) permettent de classer ces quatre fluorophores en fonction de leur affinité vis-à-vis de la phase stationnaire TCP : diimide (**12**) < dialdéhyde (**30**) < diimine (**13**) < diamine (**15**)

(< : moins retenu que).

Ce classement, déduit des conclusions de cette étude de chromatographie sur phase acceptrice d'électrons de type TCP, vérifie rigoureusement que plus le fluorophore est pauvre en électrons, moins il présentera d'affinité avec ce type de phase stationnaire. En outre, il corrobore le classement des constantes de Stern Volmer (K_{SV}) de ces mêmes fluorophores vis-à-vis du DNT.

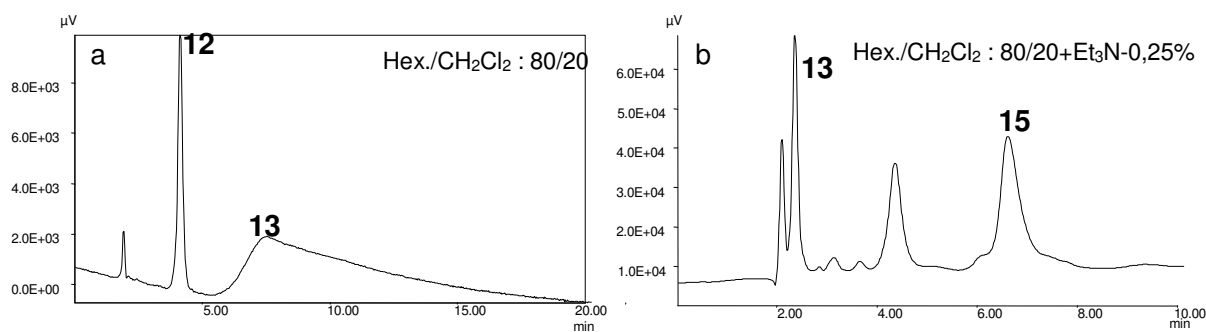


Figure 117 : Analyse comparée de la diimine (13), de la diamine (15) et du diimide (12) sur silice greffée TCP

Cette similitude de classements a retenu notre attention et nous nous sommes demandé si la chromatographie liquide sur phase acceptrice d'électrons ne pourrait pas être une technique complémentaire qui permettrait d'identifier des composés présentant une bonne affinité avec les nitroaromatiques. Outre le contrôle de la pureté des composés, cette technique permet d'évaluer au niveau fondamental, par simple évaluation de paramètres de séparations, des affinités relatives d'une grande variété de composés avec des dérivés nitroaromatiques et d'élaborer éventuellement par la suite des bibliothèques de composés potentiellement intéressants pour développer des capteurs de dérivés nitroaromatiques.

Dans cette perspective, nous avons envisagé la démarche mise en œuvre sur la phase stationnaire TCP sur une phase stationnaire possédant des groupements nitro comme groupements accepteurs d'électrons afin de mimer au mieux l'interaction des fluorophores avec les dérivés nitroaromatiques.

La troisième phase stationnaire acceptrice d'électrons que nous avons étudiée a été la silice greffée par des groupements 3,5-dinitrobenzamido-N-propyles (DNB). Par rapport aux résultats obtenus sur silice greffée TCP, les échantillons utilisés dans cette étude sont issus de nouveaux lots de préparation et de purification. Les conditions de l'analyse chromatographique ont été optimisées sur une colonne de 25 cm de long de type Chromatorex-100/10 NH-DNB en utilisant un mélange hexane / CH₂Cl₂ comme phase mobile à un débit de 1 mL/ min, la longueur d'onde optimale de détection est à 320 nm. Les conditions ont été adaptées de telle sorte que t_R soit très supérieur au t_0 caractéristique du volume mort de la colonne pas trop important pour que le composé correspondant ne « traîne » trop longtemps sur la colonne. Au-delà de l'objectif recherché, ces analyses chromatographiques optimisées montrent que les fluorophores de ce lot de préparation qui ont permis d'établir l'essentiel des résultats présentés dans cette thèse, sont des composés de bonnes qualités de pureté.

Dans les conditions d'analyses proposées pour chaque fluorophore, plus celui-ci interagit avec la phase stationnaire, plus le pouvoir éluant de la phase mobile lié au pourcentage de

CH_2Cl_2 doit être élevé. La lecture des premiers résultats montre que les propriétés séparatives de cette phase stationnaire DNB sont très supérieures à celles de la TCP.

L'ensemble des solutés a pu être analysé avec une phase mobile de type hexane/dichlorométhane de composition adaptée. Les conditions d'analyses des différents fluorophores ont été reportées dans le tableau ci-dessous :

Tableau 23 : Temps de rétention des différents composés étudiés sur une colonne greffée DNB

	Phénylène	Diimide	Dialdéhyde	Diamine	Diimine	Diamide
t_0	3,2	3,10	3,33	3,15	3,12	3,21
t_R	4,9	5,94	13,73	14,72	6,75	12,06
k	0,5	0,92	3,12	3,67	1,63	2,76
% CH_2Cl_2	25	35	35	35	100	100

La comparaison des valeurs de k ($= t_R - t_0 / t_0$) entre elles et pour une même composition de phase mobile, montre que l'on peut établir le classement suivant :

phénylène (**2**) < diimide (**12**) < Dialdéhyde (**30**) < Diamine (**15**) << Diimine (**13**)
(< : a moins d'affinité avec DNB que).

Si on fait l'hypothèse que la richesse en électrons de ces fluorophores peut être évaluée par ce qui enrichit ou appauvrit le noyau aromatique disubstitué central, deux composés ne sont pas à leur place dans ce classement : le diimide (**12**) et le dialdéhyde (**30**) sont normalement très appauvris en électrons, à cause des carbonyles qui exercent un effet -I et -M. Ils possèdent une affinité anormalement élevée avec cette phase DNB qui peut s'expliquer par la possibilité d'établir des liaisons hydrogène entre les groupements carbonyles de ces composés et les fonctions amide de la phase stationnaire. En effet, l'analyse chromatographique rend compte de l'ensemble des interactions mises en jeu entre le soluté et la phase stationnaire : outre les interactions électroniques de type transfert charge, associées au nombre d'électrons engagés par les solutés, que l'on souhaitait seulement évaluer, peuvent intervenir des interactions de type stériques ou par liaison hydrogène. Les interactions par liaisons hydrogène, souvent très supérieures au transfert de charge ont tendance à augmenter la rétention. Ainsi, des inversions de rétention apparaissent dans le classement de ces composés d'une même famille dont la densité électronique est modulée par différents substituants.

Ce classement n'est pas identique au classement des constantes K_{SV} pour les différents composés étudiés. Sur cette phase DNB, la plus adaptée parmi les phases stationnaires aisément accessibles pour pouvoir corrélérer les valeurs des constantes K_{SV} aux paramètres de rétention, le phénomène chromatographique est plus complexe que le transfert de charge entre soluté et phase stationnaire : il convient donc de reprendre ce type de démarche avec

une autre phase stationnaire rendue acceptrice d'électrons par des groupements nitro en minorant les effets de liaison hydrogène.

D'un simple point de vue de structure, des phases mieux adaptées seraient des phases à base d'acide picrique ou de polynitrofluorénones car elles possèderaient trois groupements nitro. Ces greffons seraient liés à la silice par une chaîne alkyle et sur ces silices greffées, seules des interactions de type transfert de charge seraient possibles.

Des essais de synthèse de phase modifiées par de l'acide picrique ont été entrepris.⁴⁷ Cette phase a été préparée mais s'est avérée peu stable. La synthèse de nouvelles silices greffées par des polynitrofluorénones étant un projet lourd à réaliser, nous avons envisagé, dans un premier temps la synthèse d'une nouvelle silice greffée de type thioamide⁴⁸, plus facile d'accès et au sein de laquelle les liaisons hydrogène seront considérablement minorées par rapport à la silice de type DNB. La synthèse et l'évaluation de cette phase par rapport à l'objectif fixé, sont en cours de réalisation.

5 Conclusion

Au cours de cette étude, nous avons synthétisé puis étudié de nombreuses molécules. Tout d'abord, nous nous sommes intéressés au motif de liaison entre les 3 noyaux aromatiques du fluorophore. Nous avons synthétisé trois molécules, rappelées ci-dessous, présentant les motifs éthynylène (**2**), vinyène (**3**) et thiénylène (**4**).

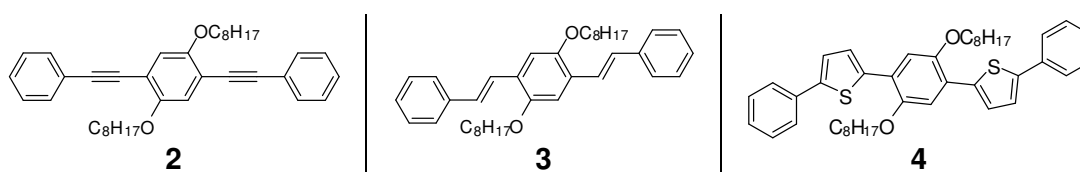


Figure 118 : Structure des molécules présentant les motifs éthynylène (**2**), vinyène (**3**) et thiénylène (**4**)

Nous avons pu apprécier la sensibilité en solution de ces molécules pour la détection de nitroaromatiques (2,4-dinitrotoluène - DNT). Nous avons pour cela déterminé la constante de Stern-Volmer en utilisant une exploitation des données permettant de s'affranchir du « filtre interne » qui est lié à l'absorption d'une partie du rayonnement d'excitation par le DNT. Le classement de sensibilité vis-à-vis du DNT en solution est le suivant : phénylèneéthynylène (**2**) > phénylènevinyène (**3**) > phénylènethiénylène (**4**). La molécule possédant la liaison éthynylène apparaît comme le meilleur candidat.

Nous avons ensuite synthétisé puis étudié plusieurs molécules présentant toutes le motif de liaison éthynylène et possédant différents substituants périphériques permettant de moduler

la richesse électronique de ces fluorophores. Les cinq molécules synthétisées, rappelées ci-dessous, présentent les fonctions imide (**12**), aldéhyde (**30**), imine (**13**), phénylène (**2**) et amine (**15**).

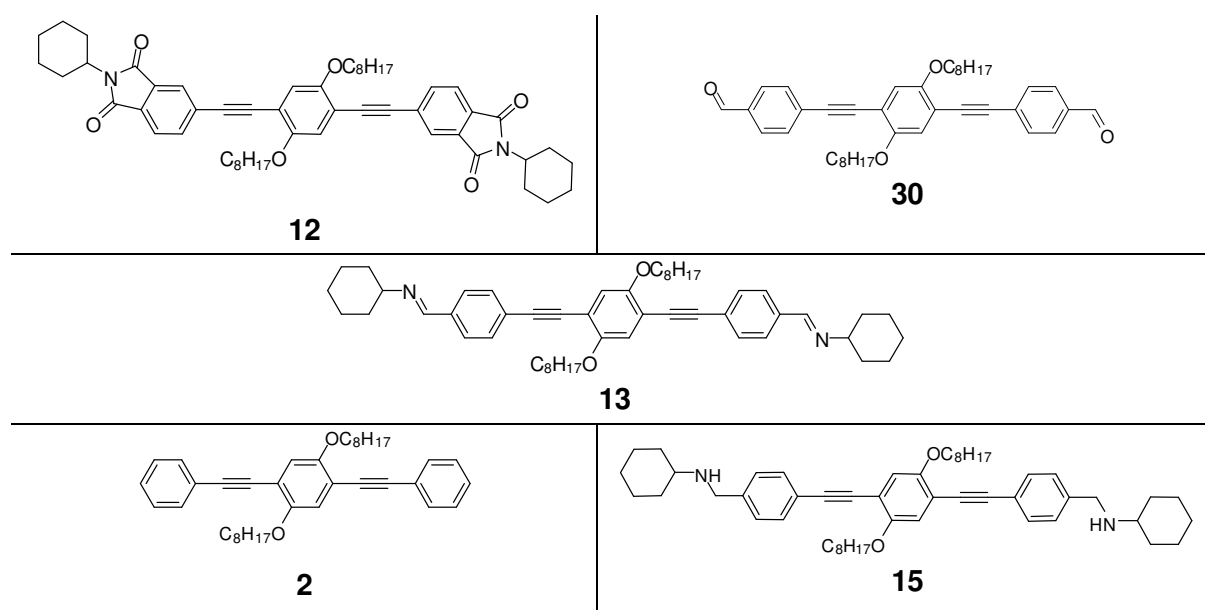


Figure 119 : Structure des molécules présentant le motif de liaison éthynylène et des substituants périphériques variés

Il est apparu que de nombreuses propriétés physicochimiques et photophysiques dépendaient de la richesse en électrons π du segment conjugué central. Les études d'inhibition de fluorescence par le DNT ont montré que les molécules les plus inhibées étaient les plus riches en électrons π . Le classement de sensibilité est le suivant : diamine (**15**) = phénylène (**2**) > diimine (**13**) > dialdéhyde (**30**) = diimide (**12**).

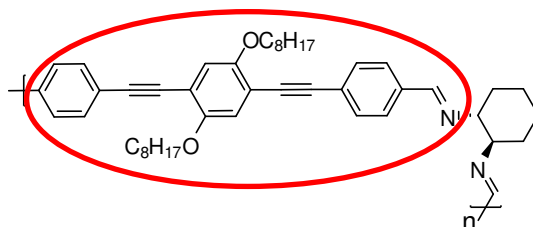
Nous avons étudié au cours de ce chapitre l'interaction à l'état solide entre un nitroaromatique, le 1,3,5-trinitrobenzène, et le phénylène (**1**) substitué par des méthoxy. Cette étude a montré qu'en co-cristallisant le TNB avec le Phénylène, un complexe de transfert de charge donnait lieu à la précipitation de cristaux constitués d'une alternance de phénylène (**1**) et de TNB avec la stœchiométrie 1 :2. Les molécules de TNB s'associent en dimère pour former une supramolécule par liaisons hydrogène. Ce dimère interagit par interactions π avec le phénylène pour former un empilement compact dans lequel le cycle aromatique du TNB se situe à moins de 3,4 Å de la triple liaison $C\equiv C$ du phénylène.

Nous avons tenté d'étudier la sensibilité de ces molécules à l'état solide. Les morphologies sont difficilement répétables et ne peuvent pas être contrôlées. Les dépôts peuvent être cristallins et la comparaison des spectres d'absorption en solution et à l'état solide fait apparaître des effets bathochromes importants liés à de fortes interactions $\pi \rightarrow \pi^*$.

L'évaluation des niveaux LUMO des fluorophores par voltamétrie cyclique nous a permis de faire apparaître dans la série homologue des composés **(12)**, **(30)**, **(13)**, **(2)** et **(15)**, possédant tous une liaison éthynylène, une corrélation entre la constante de Stern-Volmer qui permet de chiffrer la sensibilité vis-à-vis de la détection de DNT et le niveau énergétique de la LUMO. Dans cette série, les fluorophores sont d'autant plus sensibles que leur niveau LUMO est élevé. L'existence de cette corrélation, permet de penser que le mécanisme d'inhibition est un mécanisme de transfert d'électron photoinduit. Des déterminations complémentaires sont nécessaires afin de confirmer ce point. Les molécules présentant la plus forte inhibition de fluorescence par le DNT sont la diamine **(15)**, le phénylène **(2)** et la diimine **(13)**.

Disposant d'une série homologue de composés phénylèneéthynylène, nous avons cherché à mettre au point par HPLC une méthode très rapide d'évaluation de l'interaction entre les molécules sensibles et des molécules pauvres en électrons comme les nitroaromatiques. Cette méthode pourrait être appliquée à des « bibliothèques », c'est-à-dire à des mélanges de composés pouvant être synthétisés. Il semble exister une corrélation entre le temps de rétention des composés élués sur une colonne acceptrice d'électrons (TCP) et leur sensibilité vis-à-vis des nitroaromatiques par inhibition de fluorescence bien que cette méthode chromatographique informe sur des interactions à l'état fondamental.

Les segments les plus intéressants pour la détection de DNT sont le phénylène **(2)**, la diamine **(15)** et la diimine **(13)**. Nous allons maintenant développer les polymères alternés à chiralité intrinsèque correspondants pour pouvoir nous approcher de la réalisation de matériaux sensibles en couche mince pour la détection de traces de nitroaromatiques. La diamine **(15)** est la molécule la plus sensible au DNT en solution. En revanche le lien méthylène flexible entre le segment conjugué et l'atome d'azote rend les polymères équivalents insolubles.³ Les deux autres molécules les plus sensibles sont les diimine **(13)** et phénylène **(2)**. Nous allons donc utiliser ces deux composés pour développer des polymères alternés à chiralité intrinsèque. Nous allons, dans un premier temps, utiliser la molécule diimine pour développer le polymère alterné à chiralité intrinsèque équivalent.



Segment conjugué

Figure 120 : Polymère alterné à chiralité intrinsèque

- ¹ Hairault, L.; Pasquinet, E.; Montméat, P.; Moreau, J.; Lère-Porte J-P.; Wakim, S.; Serein-Spirau F. FR Patent FR2868842, Nov 14, 2005
- ² Strukelj, M.; Jordan, R. H.; Dodabalapur, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 1213-1214
- ³ Wakim, S. Thèse de Doctorat, Université de Montpellier, soutenue le 28 mai 2002
- ⁴ Mbi Egbe, D. A.; Ulbricht, C.; Orgis, T.; Carbonnier, B.; Kietzke, T.; Peip, M.; Metzner, M.; Gericke, M.; Birckner, E.; Pakula, T.; Neher, D.; Grummt, U-W. *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 6022-6032
- ⁵ Barashkov, N. N.; Guerrero, D.J.; Olivos, H.J.; Ferraris, J.P. *Synth. Met.* **1995**, *75*, 153-160
- ⁶ Florès, J-C. Thèse de Doctorat, Université de Montpellier, soutenue le 21 juin 2005
- ⁷ Bunz, U. H. F. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1605
- ⁸ Bunz, U. H. F. *Adv. Polym. Sci.* **2005**, *177*, 1.
- ⁹ Swager, T. M.; Gil, C. J.; Wrighton, M. S. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 4886.
- ¹⁰ Yamamoto, T. *Bull. Chem. Soc. Jap.* **1999**, *72*, 621
- ¹¹ Sonogashira, K. *J. Organomet. Chem.* **2002**, *653*, 46-49
- ¹² Chinchilla, R.; Najera, C. *Chem. Rev.* **2007**, *107*(3), 874-922
- ¹³ Ruiz, J.P.; Dharia, J. R.; Reynolds, J. R.; Buckley, L.J. *Macromolecules* **1992**, *25*, 849-860
- ¹⁴ Swager, T. M.; Gil, C. J.; Wrighton, M. S. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 4886-4893
- ¹⁵ Gomez-Escalonilla, M. J.; Langa, F.; Rueff, J-M.; Oswald, L.; Nierengarten, J-F. *Tetrahedron Lett.* **2003**, *43*, 7507-7511
- ¹⁶ Nierengarten, J-F.; Gu, T.; Hadziioannou, G.; Tsamouras, D.; Krasnikov, V. *Helvetica Chimica Acta* **2004**, *87*, 2948-2966
- ¹⁷ Bouachrine, M.; Lère-Porte, J-P.; Moreau, J.J.E.; Serein-Spirau, F.; Toreilles, C. *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 263-268
- ¹⁸ Sudeep, P.K.; James, P. V.; Thomas, K. G.; Kamat, P. V. *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 5642-5649
- ¹⁹ James, P. V.; Sudeep, P. K.; Suresh, C. H.; Thomas, G. K. *J. Phys. Chem A* **2006**, *110*, 4329-4337
- ²⁰ *Molecular fluorescence : Principles and applications*, Valeur, B. Ed.; Wiley-VCH: Weinheim, 2001
- ²¹ Borrissevitch, I. E. *J. Luminescence* **1999**, *81*, 219-224
- ²² *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, 2nd Edition, Lakowicz, J. R. Ed; Springer: New York, 2004
- ²³ Goodpaster, J. V.; McGuffin, V. L. *Anal. Chem.* **2001**, *73*, 2004-2011
- ²⁴ Zhao, D.; Swager, T. M. *Macromolecules* **2005**, *38*, 9377-9384
- ²⁵ Yang, J-S.; Swager, T. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 5321-5322
- ²⁶ Yang, J-S.; Swager, T. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11864-11873
- ²⁷ Sohn, H.; Sailor, M. J.; Magde, D.; Trogler, W. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 3821-3830
- ²⁸ Sohn, H.; Calhoun, R. M.; Sailor, M. J.; Trogler, W. C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2104-2105
- ²⁹ Dautel, O. J.; Wantz, G.; Flot, D.; Lère-Porte, J.-P.; Moreau, J. J. E.; Parneix, J.-P.; Serein-Spirau, F.; Vignau, L. *J. Mat. Chem.* **2005**, *41*, 4446-4453.
- ³⁰ Lère-Porte, J-P.; Moreau, J. J. E.; Serein-Spirau, F.; Wakim, S. *Chem. Commun.* **2002**, 3020-3021
- ³¹ Weder, C.; Wrighton, M.S. *Macromolecules*, **1996**, *29*, 5157-5165
- ³² Jean-Pierre Lère-Porte ; Joël J.E. Moreau ; Françoise Serein-Spirau ; Salem Wakim *Tet.Lett.* **2001**, *42*, 3073
- ³³ Norman, M. H.; Kelley, J. L.; Hollo.gsworth, E. B. *J. Med. Chem.* **1993**, *36*, 3417-3423
- ³⁴ Strickler, S. J.; Berg, R. A. *J. Chem. Phys.* **1962**, *37*, 814-822
- ³⁵ Li, H.; Powel, D. R.; Hayashi, R. K.; West, R. *Macromolecules* **1998**, *31*, 52-58
- ³⁶ Zyss, J.; Ledoux-Rak, I.; Weiss, H-C.; Bläser, D.; Boese, R.; Thallapally, P.K.; Thalladi, V.R.; Desiraju, G.R. *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 3063-3073
- ³⁷ Mariezcurrena, R.A.; Russi, S.; Mombrù, A.W.; Suescun, L.; Pardo, H.; Tombesi, O.L.; Frontera, M. A. *Acta Cryst.* **1999**, *C55*, 1170-1173
- ³⁸ Li, H.; Powell, D.R.; Hayashi, R.K.; West, R. *Macromolecules* **1998**, *31*, 52-58
- ³⁹ Jetti, R.K.R.; Boese, R.; Thallapally, P. K.; Desiraju, G. R. *Cryst. Growth Des.* **2003**, *3*(6), 1033-1040
- ⁴⁰ Pei, J.; Yu, W-L.; Huang, W.; Heeger, A.J. *Macromolecules* **2000**, *33*, 2462-2471
- ⁴¹ Ndayikengurukiye, H.; Jacobs, S.; Tachelet, W.; Van Der Looy, J.; Pollaris, A.; Geise, H. J.; Claeys, M.; Kauffmann, J. M.; Janietz, S. *Tetrahedron* **1997**, *53*(40), 13811-13828.
- ⁴² Rubin, M.; Trofimov, A.; Gevorgyan, V. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*(29), 10243-10249
- ⁴³ Kleinpeter, E.; Schulenburg, A. *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 3869-3875
- ⁴⁴ Rosset, A. *Manuel de chromatographie liquide Haute Performance*, **1990**, Masson
- ⁴⁵ Felix, G.; Thienpont A.; Dentraygues, P. *Chromatographia* **1992**, *34*(3-4), 177-181.
- ⁴⁶ Perrin, J-L.; Poirot, N.; Liska, P.; Hanras, C.; Thienpont, A.; Félix, G. *Polycyclic Aromat. Compd.* **1993**, *3*(suppl.), 337-346.
- ⁴⁷ Felix, G.; Bertrand, C. *J. High Resolut. Chromatogr.* **1984**, *7*(12), 714-715.
- ⁴⁸ Nondec, L. *J. High Resolut. Chromatogr.* **1985**, *8*, 302-304

« Donner et surtout garder un intérêt vital à la connaissance désintéressée, tel n'est il pas le premier but de l'éducation scientifique. »

Gaston Bachelard

CHAPITRE 3

ÉTUDE DES MATERIAUX POLYMERES

1 Introduction

Nous avons vu au cours du chapitre 1 que Swager *et al.* ont développé des matériaux polymères poreux en couches minces à l'aide du motif pentiptycène (Figure 34). Dans ce cas, la structure cruciforme permet d'éviter les interactions par empilement π , la formation d'excimères entre les chaînes polymères et d'augmenter l'intensité du signal de fluorescence. La porosité ainsi générée permet d'autre part de donner à ces matériaux une très bonne sensibilité vis-à-vis de traces de vapeurs de nitroaromatiques en améliorant la diffusion de l'analyte dans le matériau poreux.^{1,2,3} L'introduction de chaînes pendantes chirales a permis à Swager d'améliorer la sensibilité de ses matériaux polypentiptycènes vis-à-vis des nitroaromatiques. Cette amélioration de sensibilité est principalement due à l'arrangement supramoléculaire des chaînes polymères sous forme de grilles empilées hélicoïdalement. Cette structure donne lieu à d'excellents rendements quantiques de fluorescence ainsi qu'à une meilleure propagation de l'exciton dans le matériau.^{4,5} Ce type de polymère illustre bien comment des structures fortement ordonnées peuvent être observées en développant un environnement chiral autour des chaînes rigides conjuguées phénylèneéthynylènes.

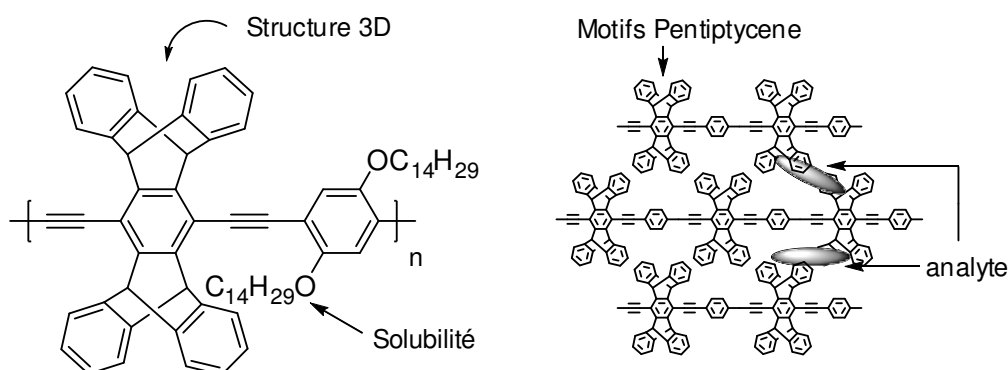


Figure 121 : Polymères comportant des motifs pentiptycène et donnant de bons rendements quantiques de fluorescence à l'état solide. La porosité résultante permet de faciliter la diffusion des nitroaromatiques dans le matériau en couche mince.

Une autre méthode pour développer un environnement chiral sur des polymères consiste à utiliser des polymères alternés à chiralité intrinsèque comportant un enchaînement alterné d'unités chirales ayant un axe de symétrie d'ordre C_2 et de segments conjugués. Pu *et al.* ont été les premiers à développer des polymères chiraux conjugués en utilisant des unités chirales de type binaphtyles. Ils ont étudié ces matériaux pour des applications en optique non linéaire, en électroluminescence et en catalyse asymétrique.^{6,7,8}

Notre démarche consiste à utiliser une unité chirale dérivée du 1,2-diaminocyclohexane présentant un axe de symétrie d'ordre C_2 intercalée dans la chaîne polymère entre les segments conjugués. Après avoir optimisé le segment conjugué au cours du chapitre précédent, nous allons étudier l'influence de l'unité chirale sur la sensibilité du polymère vis-à-vis des nitroaromatiques en solution et en couche mince. Pour cela, nous utiliserons la série imine dans un premier temps.

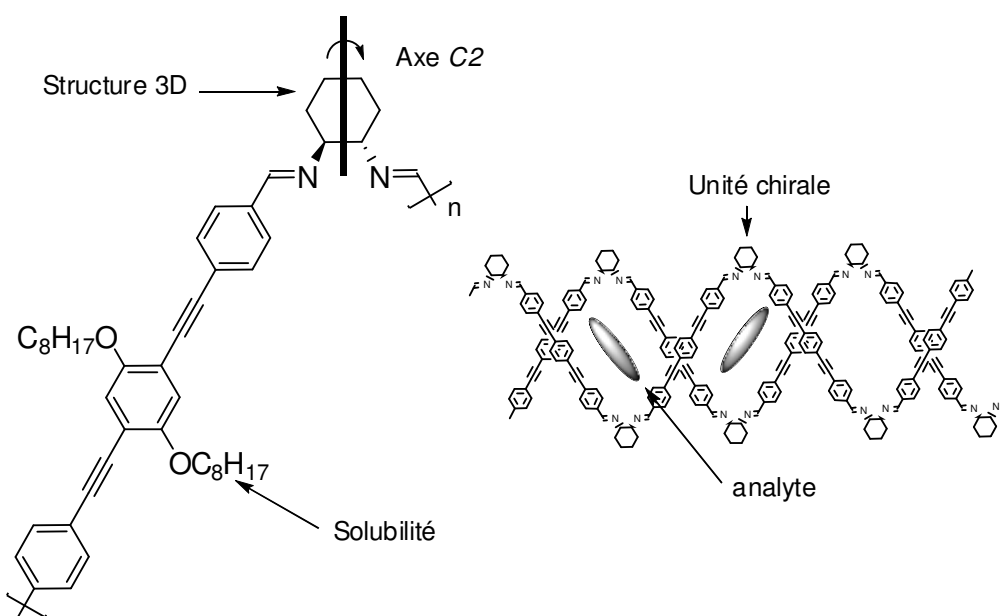


Figure 122 : Polymère contenant des unités chirales et permettant d'obtenir de forts rendements de fluorescence en couche mince

La Figure 122 présente, à titre d'exemple, un des polymères alternés à chiralité intrinsèque que nous allons étudier. Il s'agit du polyimine diastéréoisomériquement pur (**35**) qui possède une unité chirale de type *R,R*-1,2-diaminocyclohexane reliée au segment conjugué par deux fonctions imines. Cette unité chirale permet de conférer au matériau une structure secondaire limitant les interactions π entre fluorophores et améliore ainsi les propriétés de luminescence des couches minces résultantes.⁹ Par ailleurs, les espaces créés par cette unité chirale entre les fluorophores facilitent la diffusion des analytes, nitroaromatiques en l'occurrence, au sein du matériau sensible. Nous étudierons au cours de ce chapitre, le rôle de cette unité chirale sur les propriétés physicochimique et photophysique des matériaux mais aussi sur la sensibilité de ces derniers vis-à-vis des nitroaromatiques.

Nous développerons alors de nouveaux matériaux bénéficiant des optimisations sur les deux motifs constituant le polymère :

- segment conjugué (voir chapitre 2).
- unité chirale (voir première partie du Chapitre 3).

2 Influence de l'unité chirale

Nous avons développé de nouveaux matériaux polymères π -conjugués alternés présentant une unité chirale avec un axe de symétrie d'ordre C_2 (Figure 122). Le segment conjugué reste identique dans les quatre matériaux synthétisés, seule l'unité chirale change. Nous avons choisi un premier matériau (**35**) possédant comme unité chirale le diastéréoisomère pur *R,R*-1,2-diiminocyclohexane. Le second matériau (**36**) est toujours un polymère alterné mais dans lequel les unités chirales ont été remplacées par un motif achiral flexible : le diiminoéthane. Le troisième matériau (**37**) possède comme unité chirale un mélange racémique du 1,2-diiminocyclohexane avec les deux isomères *R,R* et *S,S*. Enfin, nous comparerons les propriétés de ces trois matériaux polymères avec la molécule diimine (**13**) décrite dans le chapitre 2.

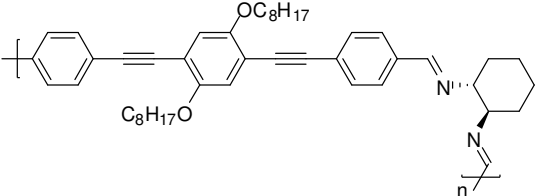
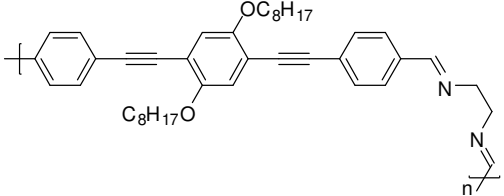
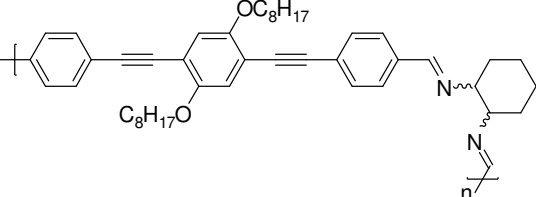
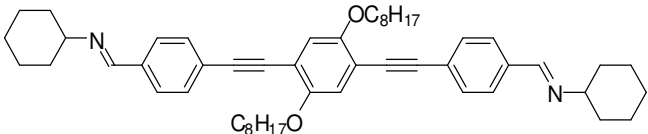
	35	Polyimine diastéréoisomériquement pur (R,R)
	36	Polyimine linéaire
	37	Polyimine racémique
	13	Diimine

Figure 123 : Structure moléculaire des quatre dérivés imines étudiés présentant tous le même segment conjugué et une unité chirale variable

L'importance de l'unité chirale présentant un axe de symétrie d'ordre C_2 dans le polymère imine diastéréoisomériquement pur (**35**) sera mise en évidence en le comparant au polymère imine linéaire (**36**). De même, la comparaison du polymère (**35**) avec la molécule diimine (**13**) fonctionnalisée à ses deux extrémités par deux fonctions imines, mettra en avant l'utilité de cette unité chirale. L'influence de la diastéréoisométrie de l'unité chirale sur la sensibilité des matériaux vis-à-vis du DNT sera étudiée en comparant le polymère imine racémique (**37**) au polymère diastéréoisomériquement pur (**35**).

La sensibilité des quatre matériaux imines vis-à-vis du DNT sera étudiée et corrélée à leurs propriétés électroniques ainsi qu'à l'organisation supramoléculaire des matériaux en couche mince.

2.1 Synthèse

Tous les modes opératoires de synthèse ainsi que les caractérisations (T_{fusion} , RMN ^1H et ^{13}C , FTIR, FAB+, analyse élémentaire, UV et Fluo) des molécules synthétisées sont détaillés en Annexe A. Les différentes techniques analytiques utilisées montrent que les composés cibles présentent une pureté satisfaisante pour les études menées.

La synthèse de la diimine est décrite dans le chapitre 2, Figure 79 à la page - 100 -.

Les trois matériaux polymères sont obtenus, comme le montre la Figure 126, en utilisant la réaction de couplage de Sonogashira d'un dérivé dihalogéné sur un dérivé diacétylénique utilisés en quantités stœchiométriques. La condensation directe entre une diamine chirale et un monomère dialdéhyde conduit à des matériaux polymères de faible masse.¹⁰ Les quatre matériaux cibles retenus présentent tous le même segment conjugué (Figure 123). Nous utiliserons donc le 1,4-diéthynyl-2,5-dioctyloxybenzène (**17**) dont la synthèse a été décrite dans le chapitre 2. Nous rappelons rapidement ci-dessous les 4 étapes de synthèse qui aboutissent à l'attendu.

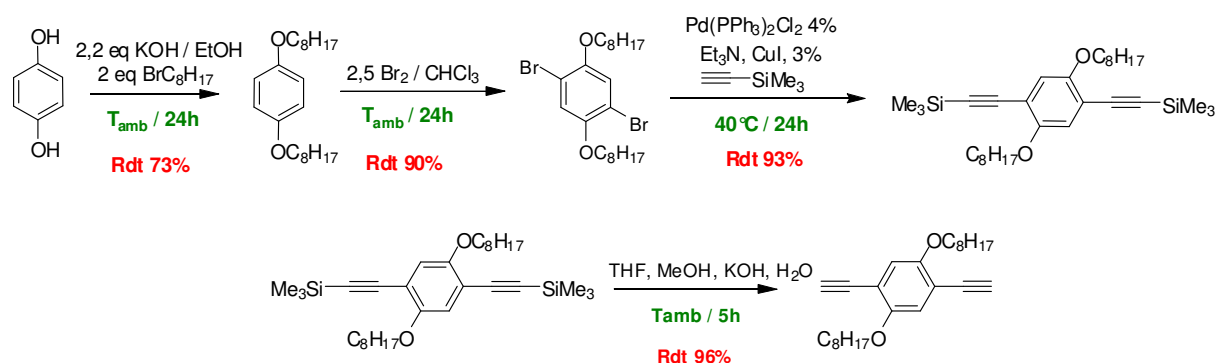


Figure 124 : Description de la synthèse du 1,4-diéthynyl-2,5-dioctyloxybenzène (**17**)

Nous utiliserons donc les trois halogénures d'aryles suivants pour être couplés au diacétylénique obtenu précédemment (**17**) :

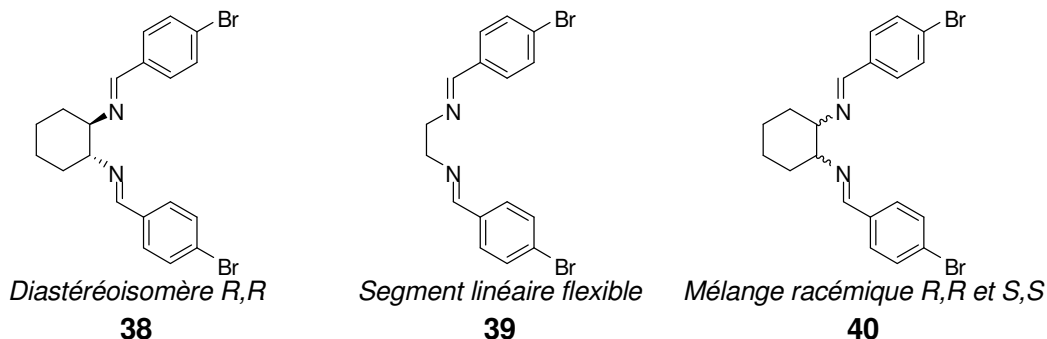


Figure 125 : Halogénures d'aryles utilisés pour la formation des matériaux polymères

La stratégie de couplage utilisée est donc la suivante :

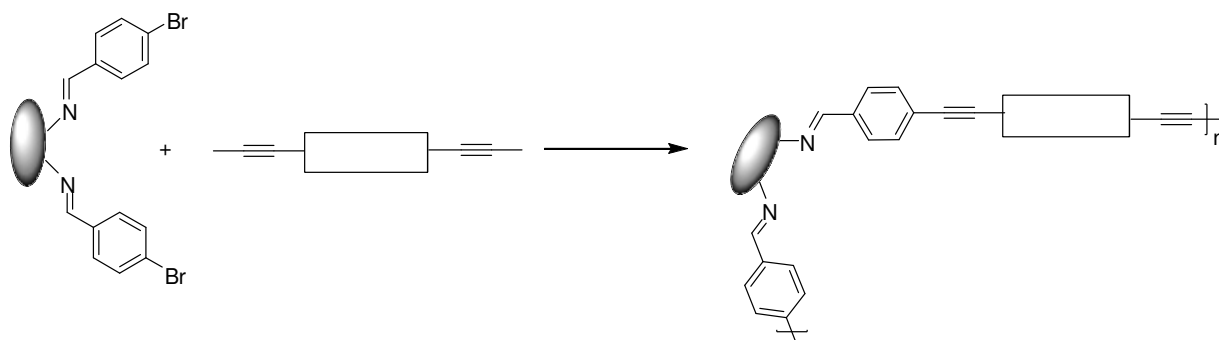


Figure 126 : Stratégie de synthèse des matériaux polymères

2.1.1 Synthèse du polymère « imine » « diastéréoisomériquement pur »

La synthèse du polyimine diastéréoisomériquement pur requiert l'utilisation du (1*R*,2*R*)-1,2-diaminocyclohexane. Cette diamine a été obtenue par dédoublement du mélange *cis/trans* du 1,2-diaminocyclohexane selon la méthode élaborée par Jacobsen *et al.* en utilisant l'acide *L*-tartrique.¹¹

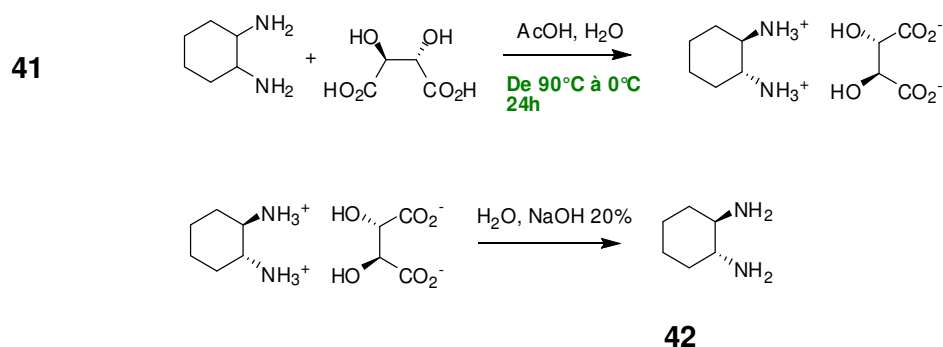


Figure 127 : Dédoublement du mélange d'isomère (*R,R* ; *S,S* et *méso*) du 1,2-diaminocyclohexane

La condensation du (1*R*,2*R*)-1,2-diaminocyclohexane sur le *para*-bromobenzaldéhyde donne le composé attendu (**38**) avec un rendement de 86%.

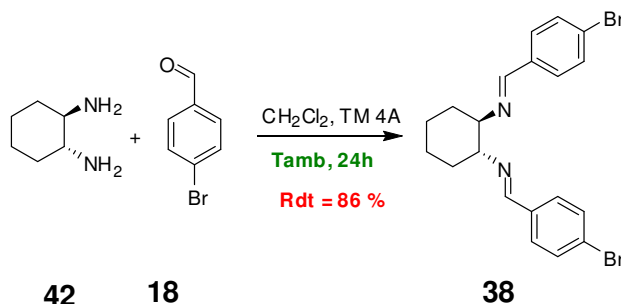


Figure 128 : Synthèse du (1*R*,2*R*)-*N,N'*-bis(4-bromo-benzylidène) diaminocyclohexane

Le couplage du (1*R*,2*R*)-*N,N'*-bis(4-bromobenzylidène) diaminocyclohexane avec le 1,4-diéthynyl-2,5-dioctyloxybenzène donne le polymère souhaité dans les conditions classiques de Sonogashira. Les catalyseurs utilisés sont le palladium tetrakis triphénylphosphine et l'iodure de cuivre, la base est la diisopropylamine et le solvant, le toluène. Le polymère est obtenu après filtration du milieu réactionnel et purification sur colonne d'exclusion stérique (Colonne bio-beads-SX1) avec un rendement de 53%.

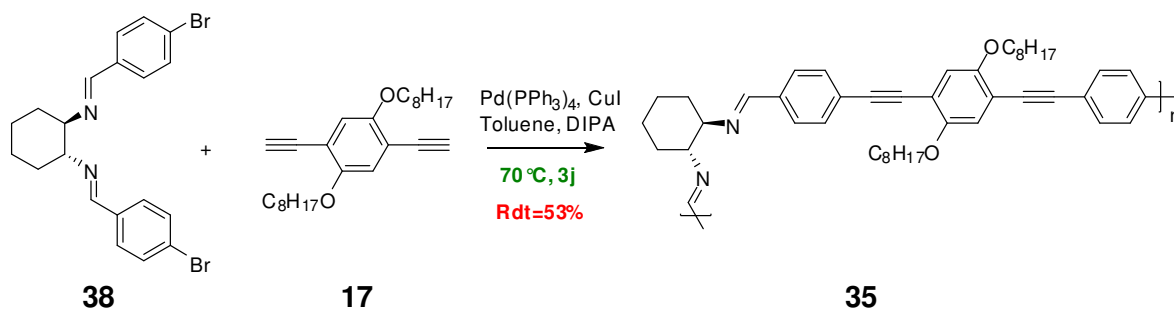


Figure 129 : Synthèse du polymère imine diastéréoisomériquement pur (**35**)

Le rendement de 53% est dû au rejet des fractions de masse les plus faibles issues de la chromatographie d'exclusion stérique. Le polymère purifié et séché est un solide orange

soluble dans les solvants chlorés (CH_2Cl_2 , CHCl_3), le THF et le toluène. Nous privilégions une conservation en solution dans le THF anhydre dans un schlenk à -20°C sous azote.

Le polymère imine diastéréoisomériquement pur est finalement obtenu par synthèse convergente après six étapes avec un rendement global de 31%.

2.1.2 Synthèse du polymère « imine » « linéaire »

La condensation du 1,2-diaminoéthane sur le *para*-bromobenzaldéhyde donne le composé attendu (**39**) avec un rendement de 87%.

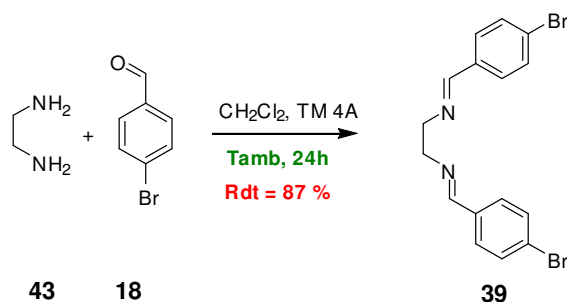


Figure 130 : Synthèse du *N,N'*-bis(4-bromobenzylidène) 1,2-diaminoéthane

Le couplage du *N,N'*-bis(4-bromobenzylidène)1,2-diaminoéthane avec le 1,4-diéthynyl-2,5-diocetyloxybenzène donne le polymère souhaité dans les conditions classiques de Sonogashira. Les catalyseurs utilisés sont le palladium tetrakis triphénylphosphine et l'iodure de cuivre, la base est la diisopropylamine et le solvant, le toluène. Le polymère est obtenu après filtration du milieu réactionnel et purification sur colonne d'exclusion stérique avec un rendement de 58%.

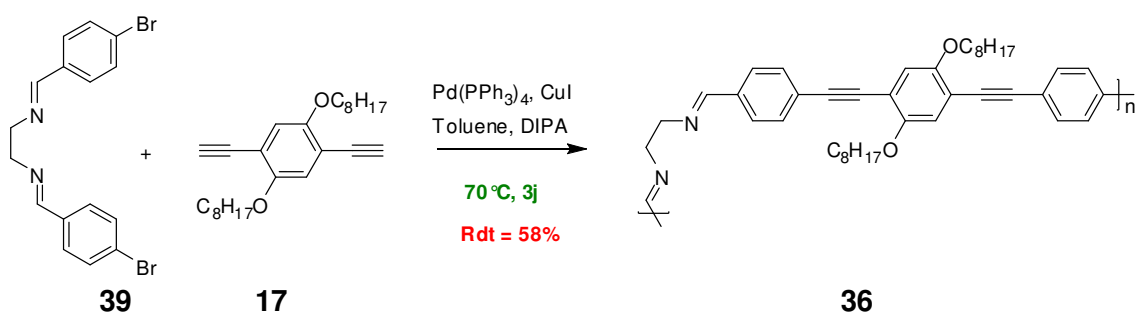


Figure 131 : Synthèse du polymère imine linéaire (**36**)

Le rendement de 58% est dû au rejet des fractions de masse les plus faibles issues de la chromatographie d'exclusion stérique. Le polymère imine linéaire est finalement obtenu par synthèse convergente après six étapes avec un rendement global de 34%.

Le polymère purifié et séché est un solide orange. Une fois sec le polymère est difficilement solubilisable dans les solvants chlorés (CH_2Cl_2 , CHCl_3), le THF ou le toluène.

Nous privilégions par conséquent une conservation directe des éluats^a en sortie de colonne chromatographique dans un schlenk à -20 °C sous azote.

Ce problème d'insolubilité après séchage peut-être attribué à une agrégation des chaînes polymères, due à des interactions intermoléculaires. Marvel *et al.* ont décrit ce phénomène d'agrégation dans le cas de polymères, et ont montré que les interactions entre les chaînes du polymère augmentent avec la taille des chaînes et avec la concentration du milieu réactionnel. A partir d'une certaine concentration, les interactions sont assez fortes pour que l'agrégation des chaînes devienne irréversible et la re-dissolution des chaînes de plus haute masse impossible.¹² Nous rencontrons ce problème seulement pour le polymère linéaire, nous pouvons donc supposer que les interactions interchaînes sont dirigées par empilement π entre motifs π conjugués. Cet empilement est d'autant plus facilité que le segment éthylène est flexible dans le cas du polymère linéaire.

2.1.3 Synthèse du polymère « imine » « racémique »

La synthèse du polyimine racémique requiert l'utilisation du mélange racémique (*R,R* et *S,S*) du 1,2-diaminocyclohexane. La condensation du (+/-)-*trans*-1,2-diaminocyclohexane sur le *para*-bromobenzaldéhyde donne le composé attendu (**40**) avec un rendement de 86%.

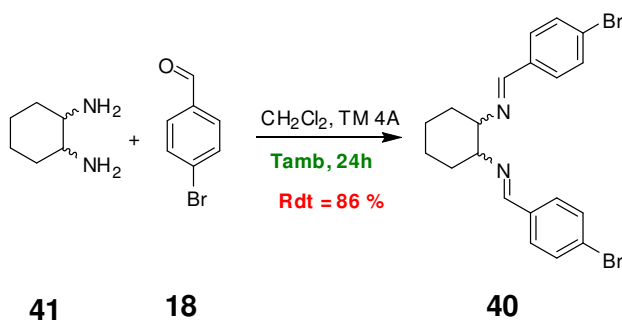
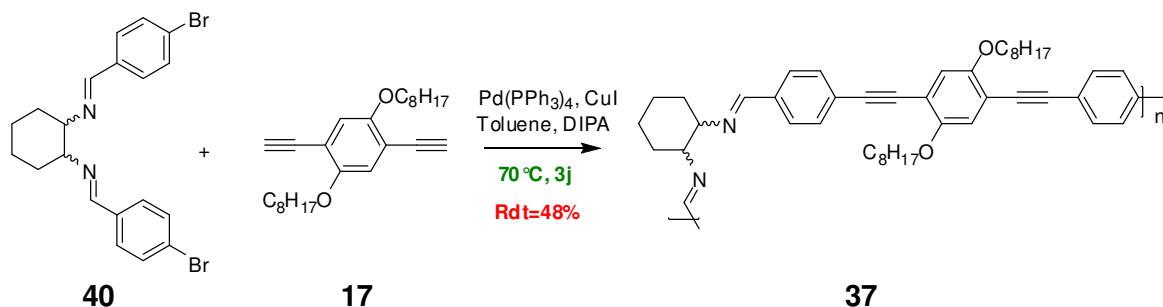


Figure 132 : Synthèse du *trans*-*N,N'*-bis(4-bromobenzylidène)diaminocyclohexane

Le couplage du (1*R*,2*R*)-*N,N'*-bis(4-bromobenzylidène)diaminocyclohexane avec le 1,4-diéthynyl-2,5-dioctyloxybenzène donne le polymère souhaité dans les conditions classiques de Sonogashira. Les catalyseurs utilisés sont le palladium tetrakis triphénylphosphine et l'iodure de cuivre, la base est la diisopropylamine et le solvant, le toluène. Le polymère est obtenu après filtration du milieu réactionnel et purification sur colonne d'exclusion stérique (Colonne bio-beads-SX1) avec un rendement de 48%.

^a L'éluant utilisé est le THF anhydre

Figure 133 : Synthèse du polymère imine racémique (**37**)

Le rendement de 48% est dû au rejet des fractions de masse les plus faibles issues de la chromatographie d'exclusion stérique. Le polymère purifié et séché est un solide orange soluble dans les solvants chlorés (CH_2Cl_2 , CHCl_3), le THF et le toluène. Nous privilégions une conservation en solution dans le THF anhydre dans un schlenk à -20°C sous azote.

Le polymère imine racémique est finalement obtenu par synthèse convergente après six étapes avec un rendement global de 28%.

2.2 Caractérisation physicochimique des polymères imines

Les données de caractérisation des polymères par diverses techniques (FTIR, RMN ^1H et ^{13}C) sont reportées en Annexe A. Nous nous intéressons dans ce paragraphe à certaines propriétés physicochimiques des polymères.

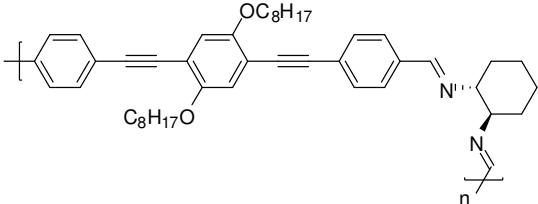
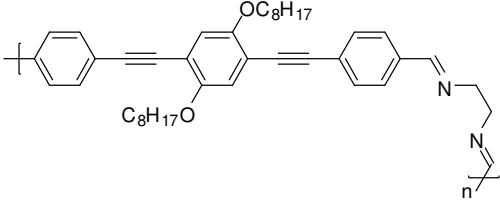
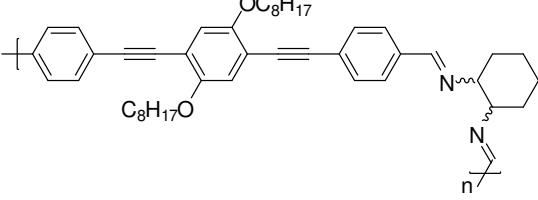
2.2.1 Etude par chromatographie d'exclusion stérique (GPC)

La chromatographie d'exclusion stérique permet, après calibration de la colonne avec des échantillons monodisperse de polystyrène, d'estimer les masses moléculaires moyennes en nombre (M_n), en poids (M_w) ainsi que l'indice de polydispersité ($I_p = M_w/M_n$) des polymères. Le degré de polymérisation (DP_n) correspond au nombre d'unité de répétition pour une chaîne de longueur moyenne. Cette méthode de mesure de la masse moléculaire ne peut, en toute rigueur, être considérée comme une méthode de détermination absolue de la masse moléculaire car elle ne prend pas en compte le volume hydrodynamique du polymère qui n'est pas le même que celui du polystyrène. Pu *et al.* ont comparé les résultats obtenus par GPC avec ceux obtenus par la méthode de la diffusion de la lumière pour des polymères conjugués chiraux avec des segments conjugués phénylèneéthynylènes et des unités chirales dérivées du binaphtyle. Ils ont constaté que les valeurs trouvées par la méthode de la diffusion de la lumière sont de 1,4 à 2,5 fois plus élevées que celles trouvées par GPC.¹³

Le Tableau 24 rassemble les masses estimées par GPC pour les polyimines synthétisés dans le cadre de cette thèse. Il apparaît que les polymères synthétisés après un couplage de Sonogashira ont une masse moléculaire moyenne en poids de l'ordre de 10 000 à 11 000

g.mol^{-1} . Ces masses moléculaires moyennes sont légèrement plus faibles que celles publiées par Pu *et al.* pour des polymères conjugués chiraux obtenus à partir d'unités binaphtyles, pour des conditions de couplage analogues.^{14,15} Le degré de polymérisation moyen pour les trois matériaux est de 10 unités de répétition. Les indices de polydispersité varient entre 1,3 et 1,9.

Tableau 24 : Etude par GPC des trois polymères imine. M_w est la masse moléculaire moyenne en nombre ; M_n est la masse moléculaire moyenne en poids ; I_p est l'indice de polydispersité et DP_n le degré de polymérisation moyenne

Polymère	M_w	M_n	$I_p=M_w/M_n$	DP_n
 35	9984	7242	1,38	11
 36	11760	6192	1,90	10
 37	10688	6659	1,60	10

2.2.2 Etude de la stabilité thermique des polymères

La stabilité thermique des matériaux polymères a été étudiée par analyse thermogravimétrique (ATG). Cette méthode consiste à suivre la perte de masse du produit en fonction de la température sous air ou sous atmosphère inerte. Chacun des trois matériaux polymères ont été étudiés sous air avec une vitesse de montée en température de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Les matériaux polymères présentent tous sous air une faible perte de masse jusqu'à 300°C (inférieure à 10%) puis une perte importante au-delà de 300°C . La dégradation sous air présente moins de pertes de masse franches.

Sous azote, il apparaît clairement une perte correspondant aux chaînes grasses (OC_8H_{17}) entre 300 et 450°C . Pour le polymère imine racémique (**37**) la perte observée sous azote est de 38,0%. Elle est voisine de la valeur théorique (38,6%) calculée pour une perte correspondant aux chaînes grasses (OC_8H_{17}).

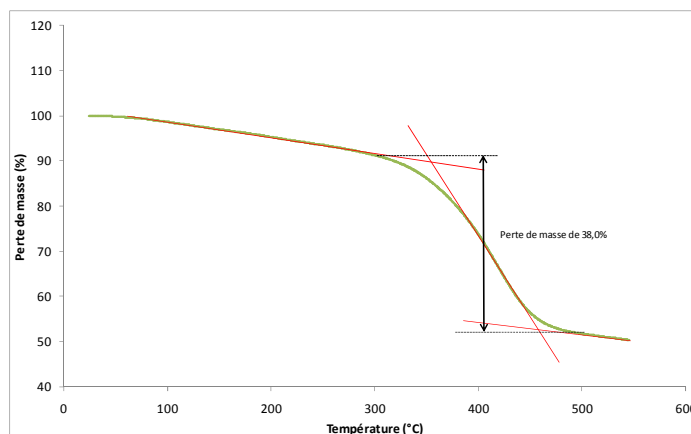


Figure 134 : Analyse thermogravimétrique du polyimine racémique (37) sous azote [10 °C/min]

Pour tous les polymères étudiés, les pertes de masses expérimentales sont voisines des pertes de masse théoriques (Tableau 25).

Tableau 25 : Analyse thermogravimétrique des polymères

	Perte de masse expérimentale	Perte de masse théorique pour les chaînes grasses (OC_8H_{17})
Polyimine diastéréoisomériquement pur (35)	36,3%	38,6%
Polyimine linéaire (36)	44,0%	42,0%.
Polyimine racémique (37)	38%	38,6%

Une étude par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) a été réalisée afin de détecter l'existence de changements mettant en jeu des phases cristallines, mésomorphes, amorphes ou bien une transition vitreuse (T_G). Il est préférable qu'un matériau conjugué ne présente pas ce type de transitions dans le domaine de température de fonctionnement des capteurs chimiques de gaz car ils sont susceptibles de modifier la porosité des matériaux et donc d'entraîner une modification de la sensibilité du capteur.

Tableau 26 : Comparaison des propriétés thermiques des différents matériaux étudiés

	T_G	ΔC_p
Polyimine diastéréoisomériquement pur (35)	37,8 °C	0,438 J.g ⁻¹ . °C ⁻¹
Polyimine linéaire (36)	18,6 °C	0,364 J.g ⁻¹ . °C ⁻¹
Polyimine racémique (37)	36,0 °C	0,360 J.g ⁻¹ . °C ⁻¹

Tous nos matériaux présentent des fusions bien définies. Le polyimine linéaire possède une température de transition vitreuse à 19 °C. A température ambiante, le polymère peut se réorganiser sans apport de chaleur extérieur et c'est peut-être à cause de cela que ce composé est difficilement solubilisable après séchage. Les transitions vitreuses des deux polymères chiraux sont supérieures à 36 °C, ce qui pourrait jouer sur les performances de détection à température supérieures à 35 °C.

2.3 Etude des polymères imine en solution

La finalité des capteurs sur lesquels nous travaillons sera d'identifier la présence de vapeurs de nitroaromatiques dans différentes atmosphères. Ceci à l'extérieur (champs de mines), en intérieur (transports en commun, aéroports) ou dans des atmosphères confinées contenant différents polluants (usines, laboratoires, ...). Il est donc important d'étudier la sensibilité de nos matériaux déposés en couche mince vis-à-vis de vapeurs de nitroaromatiques dont les concentrations délivrées sont connues. Nous comparerons l'inhibition en solution (au cours du paragraphe 2.3) puis en couche mince (au cours du paragraphe 2.4) pour chacun des quatre matériaux imine afin de montrer en quoi l'organisation supramoléculaire des matériaux est déterminante pour conférer à ces derniers une bonne sensibilité.

Afin de s'affranchir de l'organisation supramoléculaire des matériaux solides et n'observer que l'influence des propriétés électroniques et photophysiques des fluorophores, l'étude des quatre matériaux imine a été réalisée dans un premier temps en solution.

2.3.1 Etude par Spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire

Les spectres RMN ^1H et ^{13}C ont été enregistrés après dissolution des composés dans le chloroforme deutéré. Le détail de l'attribution de chacun des pics de RMN ^1H et ^{13}C est présenté en Annexe 1. En spectroscopie de RMN, le déplacement chimique δ est à relier directement avec la densité électronique du noyau considéré. Dans les structures conjuguées comme les nôtres, la RMN ^{13}C permet de sonder les propriétés électroniques. Nous utiliserons les informations apportées par la RMN ^{13}C , en particulier le déplacement chimique de certains atomes du segment conjugué pour montrer que les propriétés électroniques des segments conjugués sont identiques sur chacun des trois polymères ainsi que pour la molécule imine. A titre d'illustration, le spectre RMN ^{13}C de la diimine (**13**) dans le chloroforme sur un spectromètre 400 MHz est présenté dans le chapitre 2 à la Figure 113.

Nous nous intéressons aux pics E, F, I et L correspondant aux atomes de carbones sur lesquels apparaissent le plus distinctement les effets des substituants. Il s'agit particulièrement des atomes de carbone des triples liaisons, du carbone adjacent à la triple liaison appartenant au noyau externe et du carbone le plus externe des phényles périphériques. L'attribution de ces pics est présentée sur la Figure 114. L'attribution des pics du massif b est présentée dans le détail en annexe.

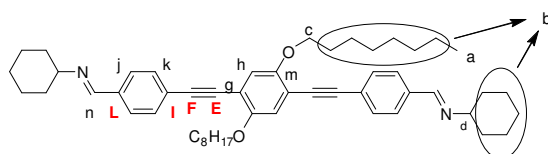


Figure 114 : attribution partielle des pics de RMN ^{13}C de la molécule diimine (**13**)

Nous avons rassemblé dans le tableau suivant, les déplacements chimiques des quatre positions clés pour chacune des cibles étudiées.

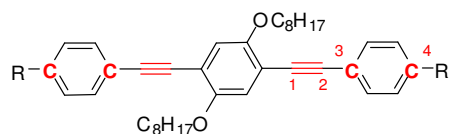


Tableau 27 : Déplacement chimiques de certains atomes de carbone des différents segments conjugués

	δ (ppm) RMN ^{13}C (CDCl_3 , 400MHz)			
	C^1	C^2	C^3	C^4
Polyimine diastéréoisomériquement pur (35)	87,6	94,7	125,3	135,9
Polyimine linéaire (36)	87,9	94,7	125,7	135,7
Polyimine racémique (37)	87,7	94,7	125,3	135,9
Diimine (13)	87,7	94,9	125,3	136,3

Il apparaît que les déplacements chimiques des atomes de carbones C^1 à C^4 sont identiques pour les quatre composés étudiés. Ces derniers présentent tous une répartition électronique comparable en solution, ce qui est normal puisqu'ils présentent exactement le même segment conjugué diimine.

2.3.2 Caractérisation des propriétés d'absorption UV-Vis

Les spectres d'absorption UV-Visible des composés en solution à une concentration de 10^{-5}M dans le THF ont été enregistrés. Les molécules (**35**), (**36**), (**37**) et (**13**) présentent le même chromophore fonctionnalisé par des imines et par conséquent leurs propriétés photophysiques sont comparables. Comme le montre la Figure 135, leurs spectres sont identiques.

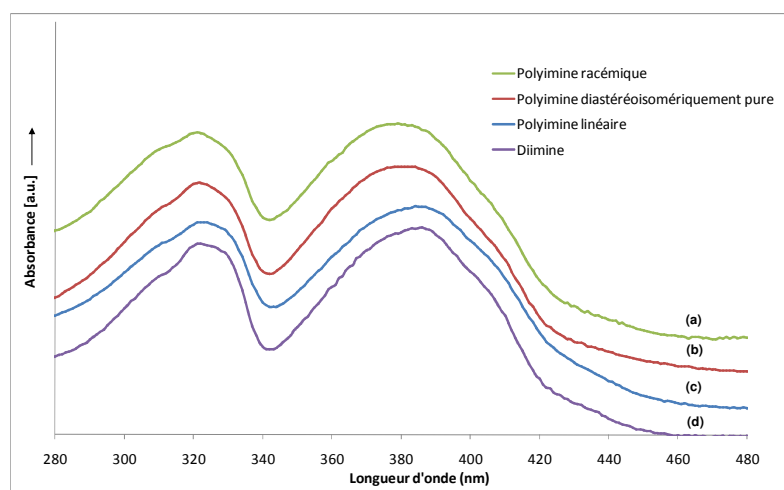


Figure 135 : Spectres d'absorbance des matériaux imines dans le THF. (a) Polyimine racémique (**37**) ; (b) Polyimine diastéréoisomériquement pur (**35**) ; (c) Polyimine linéaire (**36**) ; (d) Diimine (**13**).

La bande d'absorption maximale correspond à la transition HOMO - LUMO lors de l'absorption d'un photon d'énergie équivalente. Comme nous l'avons vu dans le Chapitre 2, l'écart énergétique entre le niveau HOMO et le niveau LUMO appelé « *gap* » peut être déterminé à partir des données spectrales du composé. Dans ce cas, il s'agit du « *gap* optique ». Cette valeur est calculée en traçant la tangente extrême de la courbe d'absorption sur l'axe des longueurs d'ondes. Le point par lequel passe cette tangente (λ_{onset}) est ensuite converti d'une longueur d'onde (nm) vers une énergie (eV). Les longueurs d'onde d'absorption maximale ainsi que les *gaps* optiques sont reportées dans le Tableau 28.

Tableau 28 : propriétés optiques des matériaux imine en solution dans le THF

	λ_{abs}^{max}	Gap optique (λ_{abs}^{onset})
Polyimine diastéréo-isomériquement pur (35)	382 nm	2,93 eV (423 nm)
Polyimine linéaire (36)	385 nm	2,94 eV (422 nm)
Polyimine racémique (37)	380 nm	2,92 eV (424 nm)
Diimine (13)	384 nm	2,94 eV (422 nm)

Il apparaît que les quatre matériaux présentent en solution dans le THF le même gap optique compris entre 2,92 et 2,94 eV.

2.3.3 Caractérisation des propriétés d'émission de fluorescence

Les spectres d'émission de fluorescence sont enregistrés à partir de solutions fortement diluées dans le THF (de 10^{-5} à 10^{-6} M). La Figure 136 ci-dessous présente les spectres d'émission de fluorescence des quatre matériaux imines dans le THF lorsque la solution est excitée à la longueur d'onde d'absorption maximale du composé. Les bandes d'émission de fluorescence des quatre matériaux se trouvent entre 390 nm et 550 nm. Les spectres de chacun des matériaux sont différents. Il apparaît cependant une structure vibronique relativement bien résolue dans laquelle plusieurs bandes sont distinguables. Une première bande à 425 nm correspond au maximum d'émission de la diimine. Cette bande est bien visible dans le polymère imine diastéréoisomériquement pur et faiblement (épaulement) dans les deux autres polymères. Une seconde bande à 445 nm apparaît nettement pour les trois polymères : il s'agit du maximum d'émission de fluorescence. Cette bande apparaît également dans la diimine mais l'intensité est moins forte que celle de la bande à 425 nm. Enfin, une troisième bande est visible dans le spectre du polyimine racémique à 470 nm. La contribution de cette bande légèrement distinguable dans le polymère diastéréoisomériquement pur mais pas dans le polymère linéaire ni dans la diimine.

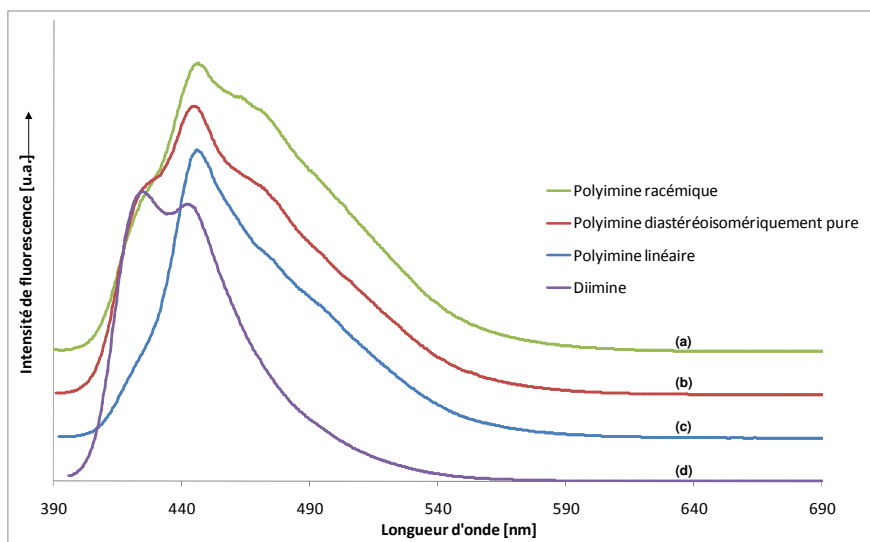


Figure 136 : Spectre d'émission de fluorescence des quatre matériaux imine à $10^{-6}M$ dans le THF (Excitation à la longueur d'onde d'absorption maximale). (a) Polyimine racémique (**37**) ; (b) Polyimine diastéréoisomériquement pur (**35**) ; (c) Polyimine linéaire (**36**) ; (d) Diimine (**13**).

Les spectres d'émission de fluorescence de chacun des matériaux imine ont été enregistrés et nous avons rassemblé les maxima d'émission de fluorescence ainsi que les déplacements de Stokes dans le Tableau 29 ci-dessous.

Tableau 29 : propriétés optiques des matériaux imine en solution dans le THF à $10^{-6}M$

	λ_{abs}^{max}	Gap optique (λ_{abs}^{onset})	λ_{em}^{max} (λ_{ex})	Δ_{Stokes}
Polyimine diastéréoisomériquement pur (35)	382 nm	2,93 eV (423 nm)	445 nm (382 nm)	3706 cm^{-1}
Polyimine linéaire (36)	385 nm	2,94 eV (422 nm)	446 nm (385 nm)	3553 cm^{-1}
Polyimine racémique (37)	380 nm	2,92 eV (424 nm)	446 nm (380 nm)	3894 cm^{-1}
Diimine (13)	384 nm	2,94 eV (422 nm)	427 nm (384 nm)	2622 cm^{-1}

Les maxima d'émission de fluorescence des trois polymères sont d'environ 446 nm tandis que la diimine (**13**) présente un maximum à 427 nm. La comparaison des déplacements de Stokes, nous indique que les polymères subissent des relaxations géométriques plus importantes à l'état excité que la diimine. Les importants déplacements de Stokes observés pour les polymères sont intéressants pour le dispositif dont nous parlerons au cours du chapitre 4.

2.3.4 Suivi de l'inhibition de fluorescence par les nitroaromatiques

Afin d'étudier l'inhibition de fluorescence avec un effet de filtre interne constant, nous allons utiliser une longueur d'onde d'excitation constante pour chacun des composés (383 nm). Les spectres d'absorption et de fluorescence seront enregistrés à chaque ajout d'une quantité connue de nitroaromatique. La méthodologie est en tout point identique à celle décrite dans le chapitre 2. Nous décrirons cette méthodologie plus rapidement puisque l'effet de filtre

interne et l'inhibition de fluorescence ont été présentés dans le détail au cours du chapitre précédent sur l'étude des segments conjugués.

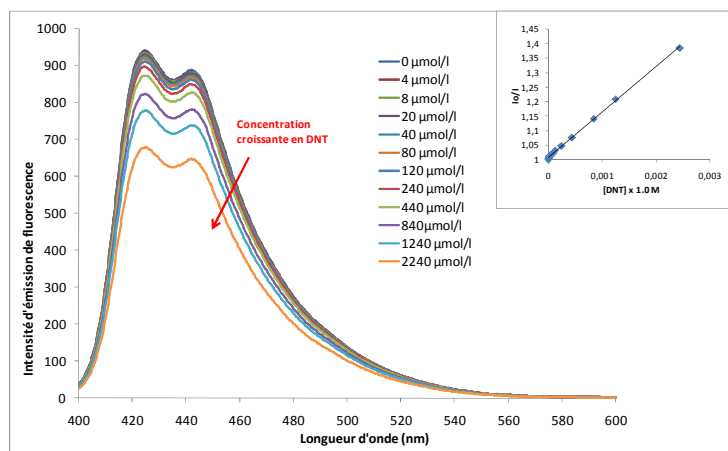


Figure 137 : Inhibition de fluorescence d'une solution de diimine (**13**) à $10^{-6}M$ dans le THF par addition croissante de DNT ($\lambda_{ex}=383nm$). L'encadré représente la droite de Stern-Volmer sans corriger l'effet du filtre interne. La constante de Stern-Volmer brute est de $169 \pm 12 L.mol^{-1}$

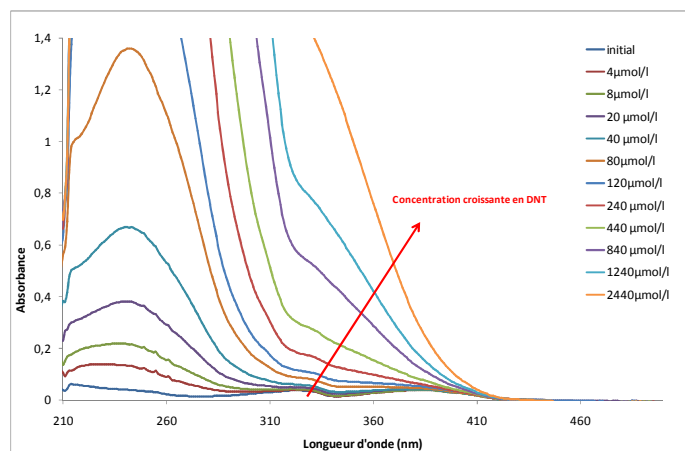


Figure 138 : Spectres d'absorption UV-Vis de solutions de diimine (**13**) à $10^{-6}M$ dans le THF avec des concentrations croissantes de DNT

Comme nous l'avons vu dans le Chapitre 2, lorsque la concentration en DNT augmente par addition successive d'aliquotes de DNT en solution, une baisse de l'intensité d'émission de fluorescence de nos fluorophores est observée. La diminution de l'intensité de fluorescence pour la molécule diimine par la présence de DNT en concentrations croissantes est représentée dans la Figure 137. Cette baisse d'intensité d'émission de fluorescence est en partie due à l'effet de filtre interne. Les nitroaromatiques présents en solution absorbent la lumière excitatrice qui ne permet plus d'exciter les fluorophores. L'absorption du DNT à la longueur d'onde d'absorption maximale du fluorophore est importante pour de fortes concentrations dans la Figure 138.

La longueur d'onde d'absorption maximale des quatre matériaux imine se situe entre 380 et 385 nm. En utilisant une longueur d'onde d'excitation identique pour tous les composés (383 nm), la contribution de l'effet du filtre interne sera toujours le même pour chacun des composés.

Tableau 30 : Inhibition de fluorescence par le DNT en solution dans le THF

	Constantes de Stern-Volmer K_{sv} brutes $\lambda_{ex}=383\text{ nm}$	Constantes de Stern-Volmer K_{sv} corrigées du filtre interne
Polyimine diastéréo-isomériquement pur (35)	$169 \pm 8 L.mol^{-1}$	$68 L.mol^{-1}$
Polyimine linéaire (36)	$150 \pm 20 L.mol^{-1}$	$56 L.mol^{-1}$
Polyimine racémique (37)	$162 \pm 12 L.mol^{-1}$	$62 L.mol^{-1}$
Diimine (13)	$169 \pm 12 L.mol^{-1}$	$79 L.mol^{-1}$

D'après les constantes de Stern-Volmer brutes, il apparaît que les quatre composés présentent en solution une inhibition identique par le DNT car les constantes sont toutes voisines de 162 L.mol^{-1} . L'écart relatif indiqué pour les constantes brutes correspond aux variations observées lors d'expériences répétées. Après correction du filtre interne, les constantes de Stern-Volmer sont toutes proches de 66 L.mol^{-1} . Nous avons vu au cours du Chapitre 2 que la constante de Stern-Volmer de la diimine corrigée du filtre interne était de 89 L.mol^{-1} . Dans le cas présent, nous trouvons une valeur de 79 L.mol^{-1} , la différence observée entre les deux valeurs correspond à l'incertitude de la mesure.

2.3.5 Bilan

En conclusion, nous avons observé que les trois polymères diastéréoisomériquement pur, linéaire et racémique ainsi que la diimine présentent des propriétés physico-chimiques et photophysiques analogues en solution. Les déplacements chimiques des atomes de carbone du fluorophore sont identiques quel que soit le matériau (Cf paragraphe 2.3.1). Les longueurs d'onde d'absorption maximale sont identiques (Cf paragraphe 2.3.2). Les longueurs d'onde d'émission de fluorescence sont les mêmes pour les trois polymères mais la diimine se distingue. Enfin, la diminution de l'intensité de fluorescence des quatre matériaux imine en solution est identique lorsque la longueur d'onde d'excitation est fixe. En solution, il n'existe pas d'organisation supramoléculaire, les fluorophores sont libres et indépendants les uns des autres et par conséquent, comme les quatre matériaux présentent le même fluorophore π -conjugué, leurs propriétés sont identiques en solution.

Les niveaux HOMO et LUMO des quatre matériaux imines ont été mesurés par voltamétrie cyclique et sont approximativement de l'ordre de $-5,80 \text{ eV}$ pour la HOMO et $-2,65 \text{ eV}$ pour la LUMO. Ces niveaux électroniques sont en accord avec ceux décrits lors du chapitre 2 pour les oligomères étudiés. Le mécanisme d'inhibition de fluorescence le plus probable est donc un transfert d'électron photoinduit du matériau sensible vers le DNT.

2.4 Etude des polymères imine en couche mince

L'inhibition de fluorescence des quatre matériaux par des traces de vapeurs de DNT a été étudiée en couche mince afin d'identifier l'influence de l'organisation supramoléculaire sur leur sensibilité vis-à-vis des nitroaromatiques. Les couches minces ont été préparées par enduction centrifuge (dépôt à la tournette, *spin-coating*) à partir de solutions diluées des matériaux dans du THF. Les substrats utilisés sont en verre pour les mesures spectroscopiques (absorption, fluorescence) ainsi que pour l'étude d'inhibition. Des substrats en or ont été utilisés pour la caractérisation de surface par la technique PM-IRRAS et pour

l'étude sur microbalance à quartz. L'épaisseur des couches minces a été mesurée par AFM et est de 80 nm.

2.4.1 Caractérisation des propriétés d'absorption UV-Vis

Les mesures à l'état solide ont été réalisées sur des films déposés sur des lames de verre par enduction centrifuge à partir de solutions concentrées dans le THF. La Figure 139 présente les spectres d'absorption UV-Vis pour les trois polymères et la molécule diimine.

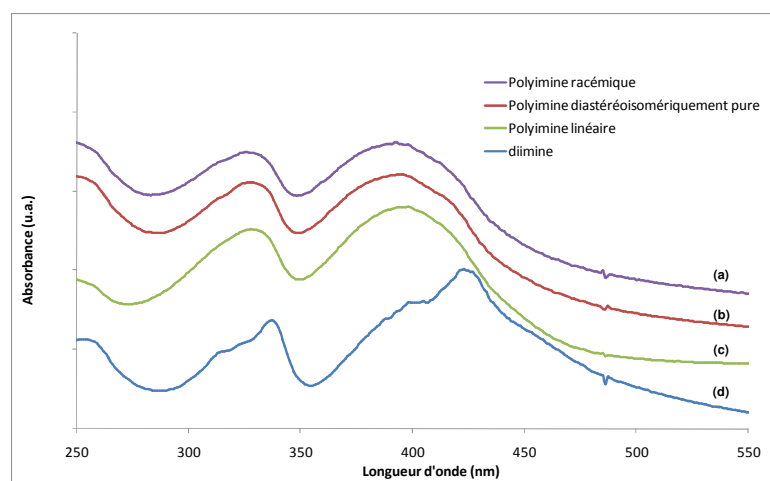


Figure 139 : spectre UV-Vis des matériaux imine en couche mince sur un substrat en verre. a) Polyimine racémique (**37**) ; b) Polyimine diastéréoisomériquement pur (**35**) ; c) Polyimine linéaire (**36**) ; d) Diimine (**13**).

La comparaison des spectres des composés enregistrés en solution et à l'état solide font apparaître des différences notables. En couche mince, la molécule diimine (**13**) présente un fort décalage bathochrome de 40 nm pour la longueur d'onde d'absorption maximale par rapport à la solution. Ce comportement peut être attribué à l'augmentation de la conjugaison due aux fortes interactions par empilement π à l'état solide. Dans une moindre mesure, les trois polymères présentent un décalage bathochrome inférieur à 10 nm en couche mince par rapport à la solution dans le THF. Le Tableau 31 indique les longueurs d'onde d'absorption maximale en couche mince sur un substrat en verre pour chacun des matériaux.

Tableau 31 : Longueurs d'absorption maximale des matériaux imine en couche mince sur une lame de verre

	λ_{abs}^{max}	$\Delta\lambda$ ($\lambda_{abs}^{max} \text{ solide} - \lambda_{abs}^{max} \text{ solution}$)
Polyimine diastéréoisomériquement pur (35)	391 nm	9 nm
Polyimine linéaire (36)	397 nm	12 nm
Polyimine racémique (37)	391 nm	11 nm
Diimine (13)	424 nm	40 nm

2.4.2 Caractérisation des dépôts en couche mince par AFM

Des informations supplémentaires concernant la morphologie des couches minces ont été fournies par microscopie à force atomique (AFM).

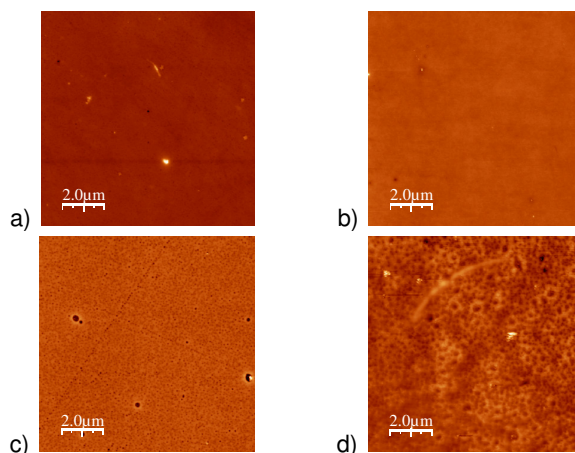


Figure 140 : Images AFM des couches minces de matériaux imines sur une lame de verre. (a) Polyimine racémique (**37**) ; (b) Polyimine diastéréoisomériquement pur (**35**) ; (c) Polyimine linéaire (**36**) ; (d) Diimine(**13**).

Les trois matériaux polymères, le racémique (**37**), le diastéréoisomériquement pur (**35**) et le linéaire (**36**) présentent des dépôts homogènes et lisses (Figure 140). En revanche, la molécule diimine (**13**) donne des dépôts cristallins à cause de l'arrangement supramoléculaire entre les fluorophores.

2.4.3 Caractérisation des propriétés d'émission de fluorescence

Les spectres d'émission de fluorescence des matériaux imine en couche mince sont enregistrés sur des substrats en verre. La longueur d'onde d'excitation choisie est celle du maximum d'absorption pour chacun des fluorophores. La Figure 141 ci-dessous présente les spectres d'émission de fluorescence des quatre matériaux imines en couche mince. On note pour tous les matériaux, entre 440 et 600 nm une seule bande d'émission qui à l'exception de la diimine ne présente pas de structure vibronique. L'écart entre le spectre d'émission de la diimine (**13**) et des polymères (**35**, **36** et **37**) peut être dû à l'existence d'un « couplage excitonique » c'est-à-dire l'interaction des deux fluorophores à l'état excité.

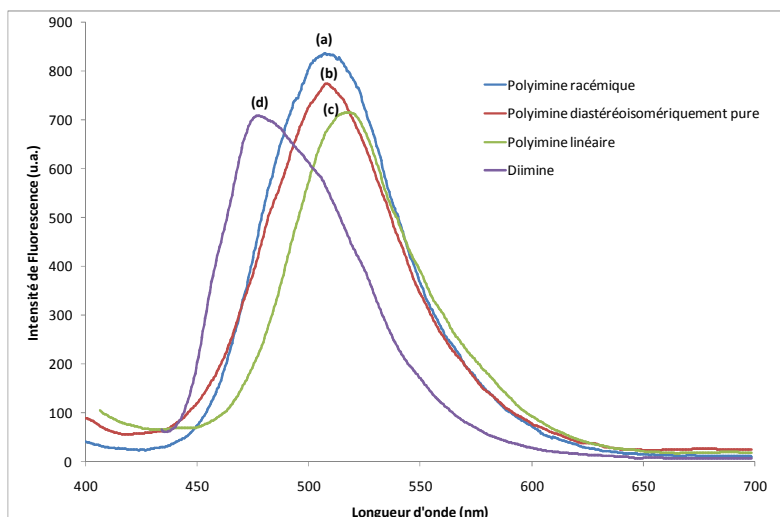


Figure 141 : Spectre d'émission de fluorescence des quatre matériaux imine en couche mince sur un substrat en verre (Excitation à la longueur d'onde d'absorption maximale). (a) Polyimine racémique (**37**) ; (b) Polyimine diastéréoisomériquement pur (**35**) ; (c) Polyimine linéaire (**36**) ; (d) Diimine (**13**).

Les spectres d'émission de fluorescence de chacun des matériaux imine ont été enregistrés et nous avons rassemblé les maxima d'émission de fluorescence ainsi que les déplacements de Stokes dans le Tableau 32 ci-dessous.

Tableau 32 : propriétés optiques des matériaux imine en couche mince sur un substrat en verre

	λ_{abs}^{max}	$\lambda_{em}^{max} (\lambda_{ex})$	Δ_{Stokes}
Polyimine diastéréo-isomériquement pur (35)	391 nm	508 nm (391 nm)	5890 cm ⁻¹
Polyimine linéaire (36)	397 nm	517 nm (397 nm)	5846 cm ⁻¹
Polyimine racémique (37)	391 nm	508 nm (391 nm)	5890 cm ⁻¹
Diimine (13)	424 nm	478 nm (424 nm)	2664 cm ⁻¹

Les maxima d'émission de fluorescence des trois polymères sont d'environ 510 nm tandis que la diimine (**13**) présente un maximum à 478 nm. La comparaison des déplacements de Stokes, nous indique que les polymères subissent des relaxations plus importantes à l'état excité que la diimine. Par ailleurs, les déplacements de Stokes des polymères sont bien plus importants en couche mince qu'en solution tandis qu'ils sont sensiblement identiques pour la diimine en solution ou en couche mince. Comme nous le verrons dans le chapitre 4, l'existence de déplacements de Stokes importants est intéressante pour la réalisation d'un capteur.

2.4.4 Suivi de l'inhibition de fluorescence par les nitroaromatiques en atmosphère statique

Au cours de nos études, nous avons eu recours à deux méthodes de génération de vapeur. L'une, statique, qui permet de délivrer une concentration très proche de la tension de vapeur du solide dans un environnement localisé avec un déplacement du nitroaromatique contrôlé par un régime purement diffusif. L'autre, dynamique, qui permet de produire un flux à

un certain débit et dont la concentration en nitroaromatique est plus faible que la pression de vapeur. Ces deux méthodes de génération de vapeurs sont extrêmement sensibles aux variations de température et par conséquent un montage calorifugé ainsi qu'un thermorégulateur ont été nécessaires. Dans le cadre de l'étude des matériaux imines, nous allons suivre l'inhibition sous atmosphère statique de DNT.

La génération statique de vapeurs de nitroaromatiques est réalisée en déposant quelques cristaux de DNT dans un récipient. En l'absence de déplacement d'air et lorsque le récipient est bouché, un régime diffusif va s'établir. Un gradient de concentration va apparaître transitoirement au dessus du solide, puis un équilibre solide-gaz va être atteint. A ce moment là, la concentration en DNT sera égale à la pression de vapeur en tout point à l'intérieur de l'enceinte.

Lors des mesures d'inhibition de fluorescence en couche mince, les lames sont introduites dans une cellule à 20°C fermée hermétiquement et contenant quelques cristaux de DNT. Avant d'introduire la lame sur laquelle se trouve le film sensible, des cristaux de DNT sont en équilibre thermodynamique à 20°C, à l'intérieur d'une cellule à quatre faces polies munie d'un bouchon. Le substrat est introduit rapidement, mais précautionneusement dans la cellule de façon à éviter le contact direct entre le film sensible et les cristaux de DNT. Nous considérons que la concentration de DNT dans la cellule est égale à celle de la pression de vapeur saturante du DNT à 20°C. (A 22°C, la pression de vapeur du DNT est de 193 ppb¹⁶)

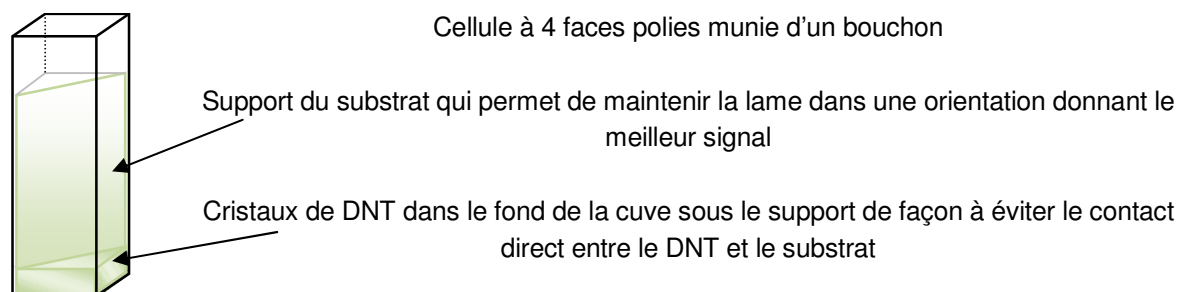


Figure 142 : Cellule à 4 faces polies munie du support de la lame pour le suivi de l'inhibition de fluorescence statique

La cellule présentée dans la Figure 142 est positionnée dans le fluorimètre avant d'y introduire la couche mince sensible. Le fluorimètre est équipé d'une lampe pulsée (Xenon). Une fois la lame introduite, l'intensité de fluorescence est instantanément enregistrée en fonction du temps pendant une heure, toutes les 20 secondes avec un temps d'intégration d'une seconde. La lampe est éteinte après chaque mesure puis allumée 5 secondes avant la mesure suivante. Avant chaque étude d'inhibition le protocole expérimental est appliqué à une lame recouverte de matériau sensible dans une cellule sans nitroaromatique afin de mettre en évidence la présence ou non de photoblanchiment. Pour les quatre matériaux étudiés, le protocole décrit précédemment ne crée pas de photoblanchiment sur les lames non exposées aux nitroaromatiques. De plus, l'absorbance des vapeurs de DNT est nulle à la longueur d'onde de travail et par conséquent seule l'inhibition de fluorescence par le DNT est responsable de la chute de l'intensité de fluorescence.

La Figure 143 présente l'intensité de fluorescence en fonction du temps de chacun des quatre matériaux imine exposés à la pression de vapeur de DNT à 20 °C pendant une heure. L'intensité de fluorescence est normalisée sur une échelle de 100%. La valeur 100% correspond à la première mesure enregistrée après exposition de la couche mince aux vapeurs de DNT.

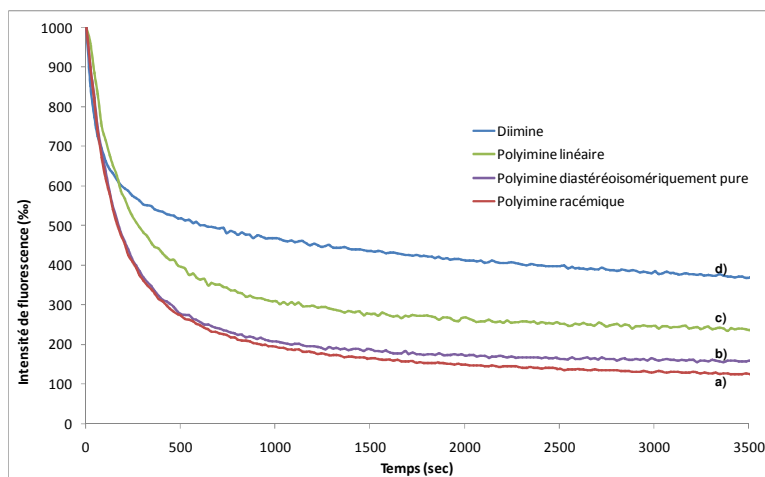


Figure 143 : Intensité de fluorescence tracée en fonction du temps pour les quatre matériaux imines déposés en couche mince (films de 80 nm) et exposés à la pression de vapeur de DNT à 20 °C pendant une heure. (a) Polyimine racémique (**37**) ; (b) Polyimine diastéréoisomériquement pure (**35**) ; (c) Polyimine linéaire (**36**) ; (d) Diimine (**13**). Les longueurs d'ondes d'excitation sont les longueurs d'ondes d'absorption maximale pour chacun des matériaux. L'intensité mesurée correspond à la longueur d'onde d'émission maximale pour chacun des composés.

Il apparaît d'après l'étude de la Figure 143 que lors des premières minutes d'exposition aux vapeurs de DNT, l'inhibition de fluorescence pour chacun des quatre matériaux suit la même cinétique. Ceci est dû à l'inhibition des couches superficielles qui sont les plus rapidement en contact avec les vapeurs de DNT. Dans un second temps, il apparaît pour chaque matériau une diffusion du DNT dans la couche mince. La diimine (**13**), qui est le composé le plus cristallin^a en couche mince, présente une faible porosité et par conséquent le DNT a des difficultés à diffuser dans la couche mince. En conséquence, seulement 52% de la fluorescence est inhibée après quinze minutes d'exposition au DNT. Le polymère imine linéaire (**36**) donne un film amorphe avec une augmentation conséquente de la sensibilité au DNT. Le segment de liaison éthylène ne permet pas de conférer une structure secondaire au matériau et après quinze minutes d'exposition l'inhibition de fluorescence n'est que de 68%. L'inhibition est augmentée avec les matériaux polyimine racémique (**37**) et polyimine diastéréoisomériquement pur (**35**) qui présente des résultats similaires. Les deux matériaux sont inhibés après quinze minutes à hauteur de 79% et 80% de l'intensité de fluorescence initiale. Dans cette famille de matériaux, les fluorophores s'organisent autour d'une structure secondaire évitant les interactions par empilement π et augmentant la porosité du matériau. Le DNT peut pénétrer profondément dans la couche mince afin d'inhiber les fluorophores

^a A cause des interactions entre fluorophores de type empilement π

internes. Il est important de relever qu'il n'apparaît pas de différence de comportement entre le polyimine racémique (37), qui est synthétisée à partir de l'énantiomère *trans* comportant les deux diastéréoisomères *R,R* et *S,S*, et le polyimine diastéréoisomériquement pur (35) qui présente le diastéréoisomère *R,R*. Ceci suggère que l'introduction d'une unité chirale permet d'améliorer la sensibilité de couches minces composées de matériaux comportant au départ les mêmes fluorophores.

2.4.5 Etude par PM-IRRAS

La technique PM-IRRAS est une spectroscopie d'absorption Infrarouge par réflexion dans laquelle il y a une modulation de la polarisation. Cette technique a été développée pour l'étude *in situ* d'espèces adsorbées en surface avec une sensibilité inférieure à la monocouche. Cette technique permet la discrimination de l'absorption IR à proximité de la surface de l'absorption IR de la phase gazeuse isotrope. Ceci fournit une sensibilité améliorée pour les modes de vibration normaux à la surface.^{17,18,19,20,21}

Nous avons utilisé cette technique pour étudier l'adsorption de DNT à la surface d'une lame d'or recouverte d'une couche mince de matériau sensible. Nous comparerons le matériau présentant la plus forte inhibition en couche mince, le polyimine racémique (37) avec le matériau présentant la plus faible inhibition, la diimine (13). Les mesures de PM-IRRAS ont été effectuées sur une cellule du Laboratoire de Réactivité de Surface de l'Université Pierre et Marie Curie à Paris dont une représentation schématique est décrite en Figure 144. Un flux gazeux de 18L/h chargé en vapeurs de DNT (100 ppb environ) balaye l'échantillon. Les spectres PM-IRRAS des substrats d'or recouverts du polyimine racémique ou de la diimine sont enregistrés initialement sous air et les modifications de certaines bandes d'absorption sont suivies sous exposition à 100 ppb de DNT.

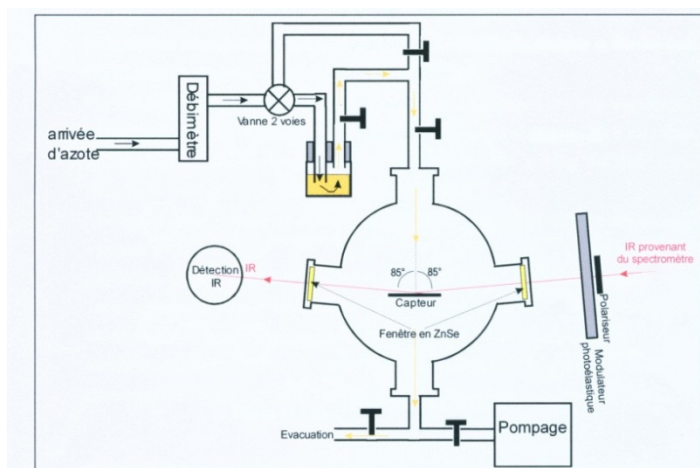


Figure 144 : Représentation schématique du banc de mesure PM-IRRAS avec la génération de vapeurs de DNT.

Le spectre PM-IRRAS enregistré pour les deux matériaux étudiés dans l'air est similaire à celui obtenu avec les techniques classiques d'absorption IR (film sur lame de silicium). La Figure 145 présente trois spectres du polyimine racémique enregistrés au début de l'exposition aux vapeurs de DNT ($t=0$), puis 20 et 50 minutes après le début de l'exposition à 100 ppb de DNT pour un débit de 18 L/h. Les intensités et les positions des différentes bandes d'absorption IR ne sont pas modifiées par la présence de vapeurs de DNT. Cette observation exclut donc la formation d'un complexe stable entre le DNT et le matériau sensible. Par ailleurs, l'adsorption du DNT sur la surface peut être suivie grâce à l'apparition d'une bande située à 1545 cm^{-1} attribuée au mode de vibration antisymétrique des fonctions $-\text{NO}_2$ du DNT. Cette bande ne présente pas de recouvrement avec les bandes d'absorption IR du matériau sensible. L'aire de cette bande peut donc être intégrée pour permettre de suivre le DNT adsorbé sur le film sensible en fonction du temps.

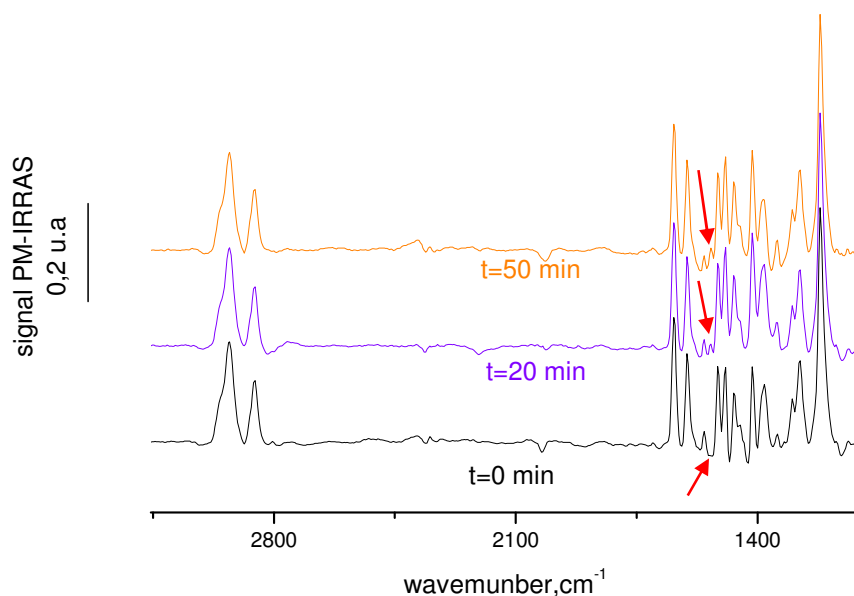


Figure 145 : Spectres PM-IRRAS du matériau polyimine racémique à plusieurs temps de l'exposition au flux de 100 ppb de DNT à 18 L/h. Les spectres présentés correspondent aux temps initial ($T=0$), puis après 20 min et après 50 min d'exposition au flux de DNT. Les flèches indiquent la bande à 1545 cm^{-1} correspondant au mode de vibration $\nu_{as}(\text{NO}_2)$.

L'intégration de l'aire de cette bande à 1545 cm^{-1} en fonction du temps est reportée dans la Figure 146 pour les deux matériaux polyimine racémique et diimine et pour deux épaisseurs différentes d'approximativement 2 et 80 nm.

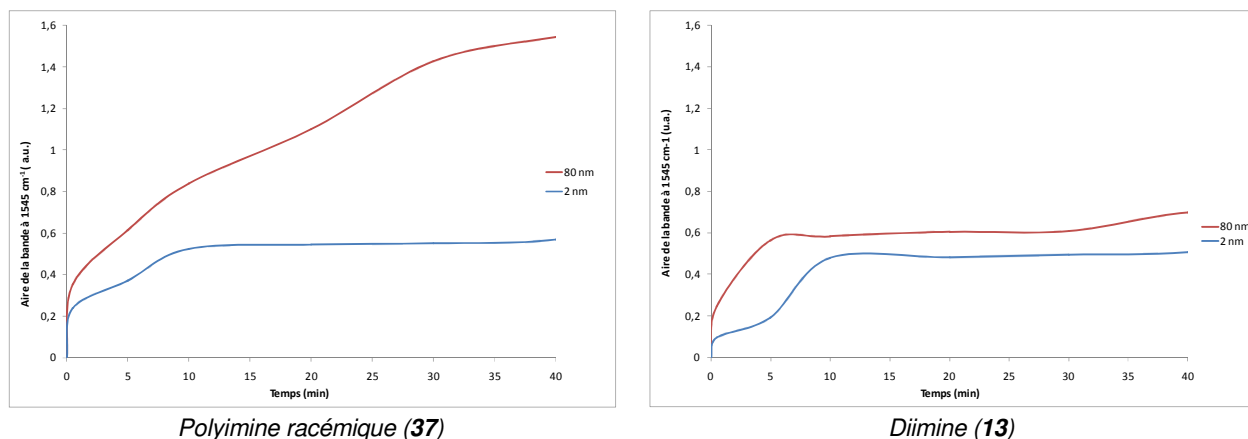


Figure 146 : Suivi de l'adsorption du DNT sur les matériaux polyimine racémique (**37**) et diimine (**13**) déposés sur une lame d'or en fonction du temps. Les couches minces sont exposées à 120 ppb de DNT à un débit de 18L/h.

Les variations de la quantité de DNT adsorbé sur de très fines couches (2 nm) de polyimine racémique ou de diimine sont similaires (courbes bleues). Comme dans le cas de l'inhibition de fluorescence à l'état solide, deux phénomènes sont observables. Au cours des dix premières minutes d'exposition à des vapeurs de DNT, les variations de la quantité de DNT adsorbé sur les deux matériaux suivent la même cinétique et atteignent un plateau à 0,55 a.u. Au-delà des dix premières minutes d'exposition, ces couches très fines sont saturées et le DNT ne peut plus s'adsorber. Il ne peut pas y avoir de diffusion du DNT dans la couche car des épaisseurs de l'ordre de 2nm correspondent à une ou deux monocouches de matériau sensible.

Les courbes enregistrées pour des épaisseurs plus importantes (80nm, courbes rouges) des deux matériaux polyimine racémique et diimine présentent deux allures bien différentes. Dans le cas de la diimine, la quantité de DNT adsorbée atteint un pallier de 0,6 a.u. après 7 minutes d'exposition. Ce pallier est du même ordre de grandeur que celui observé pour une épaisseur de 2 nm du même matériau diimine. Ainsi, il n'y a pas diffusion du DNT dans le matériau diimine en couche mince. *A contrario*, il apparaît une augmentation continue de l'adsorption du DNT sur le matériau polyimine racémique de 80 nm d'épaisseur. Dans ce cas, le DNT peut diffuser dans le matériau, ce qui tend à mettre en évidence la porosité du polyimine racémique.

Dans le cas de films épais de diimine, la diffusion du DNT dans les cristallites observées par AFM est difficile et seule une adsorption sur les couches superficielles du matériau est observée. Ces expériences de PM-IRRAS corroborent les informations obtenues lors de l'étude d'inhibition de fluorescence par le DNT en atmosphère statique. Il n'y a pas de forte interaction entre le DNT et les fluorophores, mais une adsorption du DNT a lieu sur et dans le matériau sensible et elle donne lieu à une inhibition de fluorescence lorsque le matériau est sous irradiation UV.

2.4.6 Bilan

L'étude des spectres d'absorption UV-Vis des quatre matériaux imine a permis de montrer en accord avec les images AFM, que la diimine (**13**) était fortement cristalline tandis que les dépôts des trois polymères étaient amorphes et lisses en ayant quasiment les mêmes propriétés optiques qu'en solution. Les trois polymères présentent des spectres d'émission comparables. La diimine présente un spectre d'émission décalé vers le bleu par rapport aux polymères, ce décalage peut être dû à des couplages excitoniques. Le déplacement de Stokes important pour les polymères est intéressant pour le développement du prototype de détection.

L'inhibition en atmosphère statique à la pression de vapeur du DNT à 20°C met en évidence le rôle de l'unité chirale sur la diffusion du DNT au sein de la couche mince. La diimine étant cristalline, elle présente une faible inhibition de fluorescence résultant de la faible diffusion du DNT dans le matériau. Le polymère linéaire présente un comportement intermédiaire et les deux polymères chiraux présentent la plus forte sensibilité. La diastéréoisomérisation de l'unité chirale ne semble pas jouer de rôle sur la sensibilité des deux matériaux vis-à-vis du DNT. L'étude originale menée en PM-IRRAS corrobore les observations effectuées par inhibition de fluorescence. Ainsi, le DNT ne s'adsorbe qu'en surface de la diimine cristalline alors qu'il pénètre en profondeur dans le polymère imine racémique.

L'étude par spectroscopie PM-IRRAS a également permis de montrer l'absence de complexe à l'état fondamental entre le DNT et le matériau sensible en couche mince. Cette observation tendrait à appuyer l'hypothèse que nous avons faite d'un mécanisme d'inhibition dynamique de fluorescence pour les fluorophores faiblement enrichis en électrons.

3 Comparaison en parallèle de l'inhibition de fluorescence et de l'adsorption par microbalance à quartz

L'étude précédente des matériaux imine déposés en couche mince a permis de montrer que l'inhibition de fluorescence observée était reliée à l'adsorption du DNT à la surface du matériau sensible. Cependant, l'adsorption du DNT étudiée par PM-IRRAS et l'inhibition de fluorescence évaluée sur un fluorimètre ne sont pas observées en même temps sur le même échantillon. Nous avons donc développé un banc de test original qui permet de suivre l'adsorption et l'inhibition en parallèle sur le même substrat. Le banc de test développé au laboratoire est décrit dans la Figure 147 ci-dessous.

Les exemples de détection en parallèle par deux méthodes de transduction différentes sur un même substrat sont rares dans la littérature. A notre connaissance, un seul exemple de détection par suivi des variations de masse et de résistance a été décrit.²² Quelques publications font état de détections avec le même matériau sensible déposé sur plusieurs substrats avec différents transducteurs. Par exemple, des détections de composés organiques volatils ont été effectuées avec le même matériau sensible (polyéther uréthane) par des méthodes gravimétriques, diélectriques et calorimétriques.²³

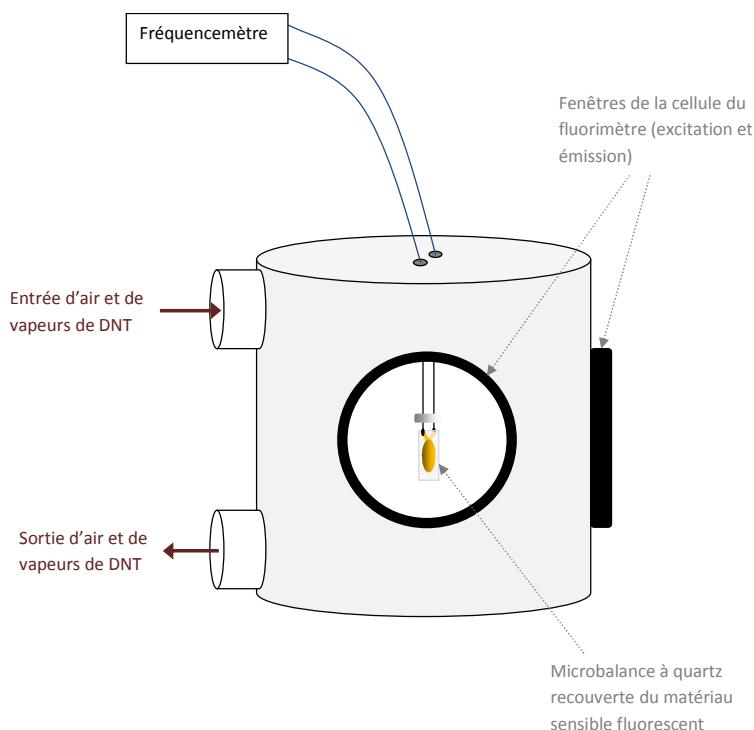


Figure 147 : Schéma de la cellule utilisée pour étudier le matériau par microbalance à quartz et spectrométrie d'émission.

La figure ci-dessus représente la cellule qui se trouve à l'intérieur du fluorimètre. Deux fenêtres situées à 90° l'une de l'autre permettent de laisser passer le faisceau d'excitation et

de recueillir l'émission de fluorescence. Le matériau sensible est déposé sur un substrat positionné au centre de la cellule et orienté de façon à mesurer le signal d'émission de fluorescence. Dans le cas présent, une microbalance à quartz tient lieu de substrat et il est possible de récupérer un signal d'émission de fluorescence correspondant au matériau déposé à sa surface. La cellule est hermétiquement fermée et permet le passage d'un flux gazeux à la surface du matériau sensible. Une entrée et une sortie permettent de raccorder la cellule au banc de dilution de gaz que nous présenterons dans le détail au Chapitre 4. Ainsi, il est possible dans cette cellule de suivre l'émission de fluorescence et le signal de la microbalance en fonction du temps et de l'exposition à des vapeurs de DNT.

Les microbalances à quartz sont composées d'un cristal de quartz doté de propriétés piézo-électriques. Lorsqu'une contrainte mécanique est exercée sur un cristal piézoélectrique, une différence de potentiel électrique apparaît aux deux extrémités du cristal. Afin de détecter de très faibles variations de masse, un cristal piézoélectrique est mis en résonance et sa fréquence de résonance est mesurée. Cette fréquence de résonance dépend des variations de masse à la surface du cristal. Ainsi, il est possible de suivre des adsorptions à l'aide de microbalance à quartz. Les microbalances utilisées au CEA Le Ripault sont fabriquées par AMETEK (Model QA9RA-RO). Les cristaux piézoélectriques utilisés pour les études de détection proviennent de coupes AT dont la fréquence de résonance est de 9MHz. Les deux faces opposées possèdent chacune une électrode d'or reliée à une patte pour être ensuite connectée au fréquencemètre (Figure 148). Le fréquencemètre a été mis au point au CEA, la sortie est mesurée par un compteur de fréquence avec une résolution de 0,1Hz (Racal DANA, model 1999). L'équation de Sauerbrey, qui s'applique à ces MBQ est la suivante :

$$\Delta m = -0,44.10^6 * A * \frac{\Delta F}{f_0^2}$$

avec Δm la masse adsorbée en grammes, ΔF le déplacement de fréquence en Hertz, f_0 la fréquence nominale du quartz (environ 9 MHz), A est l'aire de la surface sensible aux électrodes ($0,39\text{cm}^2$).



Figure 148 : Description d'une microbalance à quartz.

Expérimentalement, en mesurant la fréquence de résonance de la microbalance au cours du temps, il est possible de suivre les adsorptions et les désorptions à la surface. Ainsi après avoir déposé notre matériau sensible à la surface de la microbalance, si une adsorption se produit, la fréquence de résonance du quartz diminuera et inversement dans le cas d'une désorption.

Suite à des difficultés techniques, une seule étude a pu être effectuée en utilisant le diamide (**14**) comme matériau sensible. Nous avons vu au cours du chapitre 2 que la pureté de cette molécule n'était pas satisfaisante, mais elle est néanmoins suffisante pour ce premier test original. Nous espérons dans quelques mois poursuivre cette étude avec les autres matériaux synthétisés, les polymères imine et acétal notamment.

La Figure 149 permet de suivre en parallèle l'évolution de l'intensité de fluorescence mesurée par le fluorimètre et la fréquence d'oscillation de la microbalance mesurée par le fréquencesmètre. Le dépôt du matériau sensible par spray^a sur la microbalance induit une variation de fréquence de 5kHz correspondant à une masse équivalente à environ 10 µg. La microbalance recouverte du matériau sensible est ensuite introduite dans la cellule du fluorimètre. L'échantillon est balayé par de l'air sec à 18 L/h pendant 35 minutes, puis par de l'air sec contenant 100 ppb de DNT à 18 L/h pendant dix minutes et ensuite par de l'air sec jusqu'à la fin de l'enregistrement.

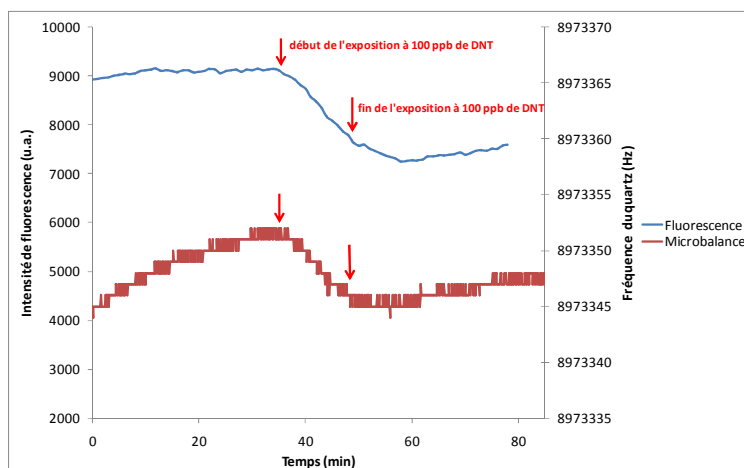


Figure 149 : Suivi des signaux du fluorimètre et du fréquencesmètre en fonction du temps

Lors du balayage de l'échantillon par de l'air sec, il n'apparaît pas de modification notable de l'intensité de fluorescence. En revanche il apparaît une augmentation de la fréquence de résonance du quartz. Ceci traduit une désorption. Il s'agit certainement de la désorption des traces d'eau ou de solvant se trouvant sur le dépôt à cause du balayage par de l'air sec. Il apparaît lors de l'exposition aux vapeurs de DNT une inhibition de fluorescence de 13% sur les dix minutes de l'exposition. En parallèle, le fréquencesmètre enregistre une diminution de fréquence caractéristique de l'adsorption à la surface du matériau sensible. Cette variation est de 5 Hz, ce qui correspond à une adsorption de 10 ng de DNT sur le matériau sensible.

Cette expérience, qui est une première, permet ainsi de remonter aux populations de molécules et d'expliquer leurs effets. Dans notre cas, nous avons 10 µg de diamide (M=785

^a A ce stade de l'étude, la méthode de dépôt n'est pas importante

g.mol⁻¹) déposé sur la microbalance, soit $12,7 \cdot 10^{-9}$ mole. 10ng de DNT (M=182 g.mol⁻¹) adsorbé sur la couche sensible correspondent à $0,055 \cdot 10^{-9}$ mole. L'adsorption du DNT se caractérise par une inhibition de 13% de la fluorescence. Si nous faisons l'hypothèse que la sensibilité observée sur le point de focalisation du faisceau d'excitation du fluorimètre est la même en tout point du dépôt, alors 13% des $12,7 \cdot 10^{-9}$ mole de diamide sont inhibées soit $1,65 \cdot 10^{-9}$ mole. Comme il y a $0,055 \cdot 10^{-9}$ mole de DNT adsorbé à la surface de la microbalance, le rapport des populations est de 30.

Ainsi, une molécule de DNT adsorbé inhibe approximativement 30 molécules de diamide. Ce calcul permet de bien mettre en évidence le fait qu'une très faible quantité de DNT adsorbé peut inhiber fortement le matériau sensible. Cette nouvelle manipulation offre des perspectives pour l'étude d'inhibition de la fluorescence par les nitroaromatiques.

4 Diversification dans la chiralité – « acétal »

Au cours du chapitre précédent, nous avons optimisé le segment conjugué responsable de la fluorescence pour que son inhibition par le DNT soit la plus importante possible. Les molécules présentant des substituants à effet donneur ou faiblement électroattracteur présentaient la plus forte sensibilité vis-à-vis du DNT en solution. Il est apparu que de nombreuses propriétés physicochimiques et photophysiques dépendaient de la richesse en électrons π du segment conjugué central.

Nous venons de voir, au cours de ce chapitre, que l'unité chirale présente dans le matériau polymère alterné jouait un rôle important sur la diffusion des nitroaromatiques et par conséquent sur la sensibilité du matériau.

Nous avons développé de nouveaux matériaux présentant des segments conjugués riches en électrons et une unité chirale possédant un axe de symétrie d'ordre C_2 . L'intérêt de ces matériaux réside dans la liaison directe carbone-carbone entre le segment π conjugué et l'unité chirale.

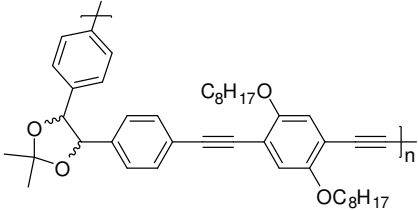
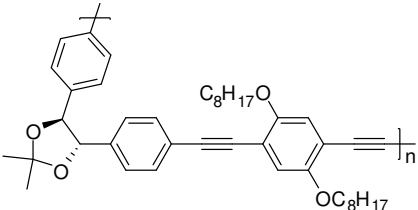
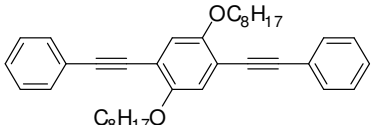
	<p>44 Polymère acétal racémique</p>
	<p>45 Polymère acétal diastéro-isomériquement pur (S,S)</p>
	<p>2 Phénylène</p>

Figure 150 : Nouveaux matériaux alternés à chiralité intrinsèque bénéficiant des optimisations de l'unité chirale et du segment conjugué riche en électrons π

L'unité chirale de type acétal n'exerce pas un effet électroattracteur sur le segment conjugué comme le faisait le diiminocyclohexane. Les propriétés physicochimiques et photophysiques des polymères acétals seront proches de celles du phénylène (**2**). De plus, la série acétal présente moins de risques d'hydrolyse que la série imine.

4.1 Synthèse

Les deux matériaux polymères sont obtenus comme pour la série imine en utilisant la réaction de couplage de Sonogashira sur deux dérivés difonctionnels utilisés en quantités stœchiométriques. Nous effectuerons donc un couplage d'un double halogénure d'aryle sur un diacétylénique. Les deux matériaux cibles retenus présentent le même segment conjugué analogue à celui du phénylène. Nous utiliserons le 1,4-diéthynyl-2,5-dioctyloxybenzène (**17**) dont la synthèse a été décrite dans le chapitre 2 et rappelée en début de celui-ci.

Nous utiliserons donc les deux halogénures d'aryles suivants (Figure 151) pour être couplés au diacétylénique (**17**) par la réaction de couplage de Sonogashira déjà utilisée en série imine.



Figure 151 : Halogénures d'aryles utilisés pour la formation des matériaux polymères

4.1.1 Synthèse du polymère « acétal » « racémique »

Nous souhaitons former l'énantiomère *trans* (ou *dl*) de l'alcool pinacolique (**48**) sans obtenir de composé *cis* (*meso*). En 1973, Mukaiyama a décrit la réduction d'aldéhydes ou de cétones aromatiques par $\text{TiCl}_4\text{-Zn}$ pour former les diols correspondant avec un fort rendement, mais la stéréosélectivité n'a pas été décrite.²⁴ Wang *et al.* ont décrit une pinacolisation hautement *dl*-stéréosélective des aldéhydes aromatiques avec $\text{TiCl}_4\text{-Zn}$.²⁵ Lors de cette réaction, le THF joue le rôle de ligand du complexe métallique, la poudre de zinc est utilisée pour réduire le TiCl_4 en un complexe de titane binucléaire de type $[\text{Ti}_2(\mu\text{-Cl})_2\text{Cl}_4(\text{THF})_4]$. Le benzaldéhyde est alors réduit en pinacol avec une haute sélectivité *dl*. Le couplage est décrit pour le *para*-bromobenzaldéhyde avec une stéréosélectivité *dl:meso* de 51:1.

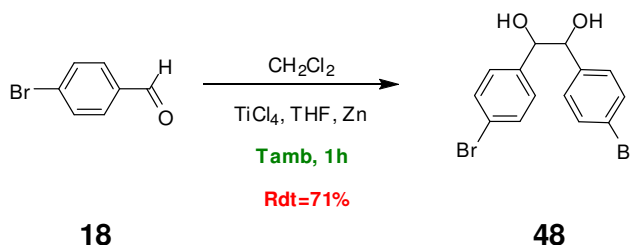


Figure 152 : Couplage pinacolique pour la formation du *trans*-1,2-bis(4-bromophényl)éthane-1,2-diol (**48**)

L'alcool pinacolique (**48**) est récupéré après recristallisation dans le toluène avec un rendement de 71%. Ce composé est ensuite introduit dans l'étape suivante pour former l'acétal

correspondant (**47**). La cyclisation de l'alcool pinacolique en dioxolane est effectuée avec du 2,2-diméthoxypropane en large excès avec une catalyse acide.²⁶ Le produit attendu est récupéré après purification chromatographique avec un rendement de 60%. Le faible rendement observé est dû à des pertes lors de la manipulation.

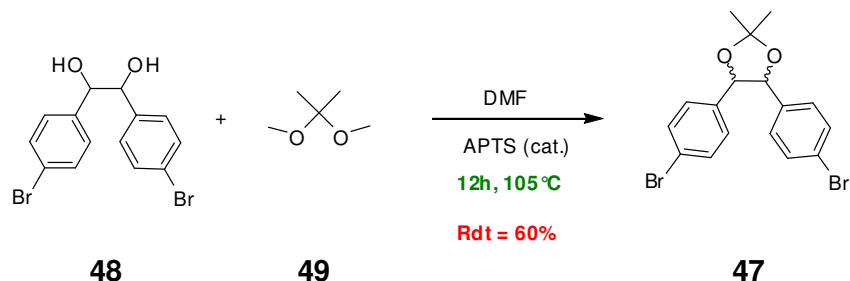


Figure 153 : Protection de l'alcool pinacolique par le groupement acétal

Le *trans*-4,5-bis(4-bromophényl)-2,2-diméthyl-1,3-dioxolane (**47**) est ensuite introduit en quantité stœchiométrique avec le diacétylénique (**17**) dans un couplage de Sonogashira. Les catalyseurs utilisés sont le palladium tetrakis triphénylphosphine et l'iodure de cuivre, la base est la diisopropylamine et le solvant, le toluène. Après trois jours de réaction à 70 °C, le milieu réactionnel est filtré puis le polymère obtenu est purifié par précipitation. Le polymère est solubilisé dans un minimum de THF puis précipité avec du méthanol froid. Le précipité est ensuite lavé avec du méthanol (sonication, centrifugation) à plusieurs reprises pour éliminer les oligomères solubles de faible masse.

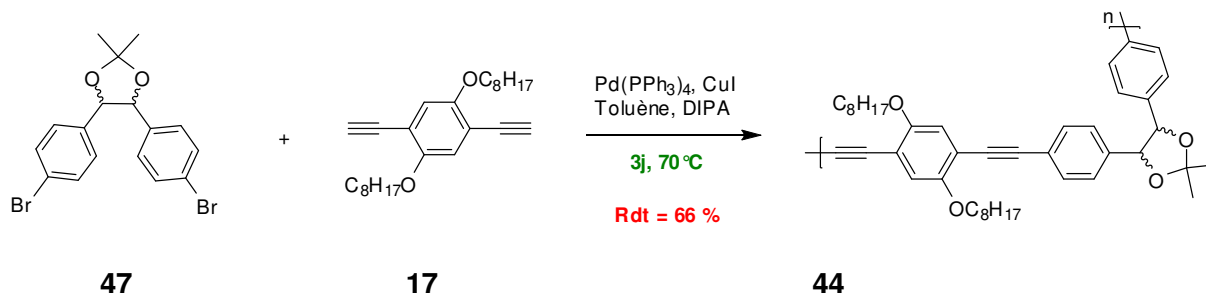


Figure 154 : Réaction de couplage de Sonogashira – Synthèse du polymère acétal racémique (**44**)

Le polymère est récupéré sous la forme d'une poudre jaune avec un rendement de 66%. Il est parfaitement soluble dans les solvants chlorés (CH_2Cl_2 , CHCl_3), le THF et le toluène. Le polymère acétal racémique est finalement obtenu par synthèse convergente après sept étapes avec un rendement global de 28%.

4.1.2 Synthèse du polymère « acétal » « diastéréoisomériquement pur »

Afin de synthétiser le dihalogénure diastéréoisomériquement pur (**46**), deux voies s'offrent à nous. Nous pouvons soit faire de la synthèse asymétrique en utilisant la méthode de dihydroxylation asymétrique de Sharpless,²⁷ soit faire la résolution du mélange racémique. La

méthode de Sharpless est la plus attrayante car elle fournit le diastéréoisomère souhaité avec un excès diastéréoisomérique supérieur à 99% et un rendement de 75%.²⁸

Nous n'avons pas choisi cette méthode car nous n'avions pas au laboratoire les réactifs nécessaires à la réaction (AD-mix- α ou AD-mix- β). Ultérieurement, si nous devons synthétiser de grosses quantités de polymère diastéréoisomériquement pur, il sera plus rapide et plus économique de suivre la méthode de dihydroxylation de Sharpless.

Nous avons donc décidé d'effectuer la résolution du mélange racémique du *trans*-1,2-bis(4-bromophényl)éthane-1,2-diol (**48**). Cette méthode est décrite dans la littérature en utilisant le chlorure de l'acide (-)-menthyloxyacétique (**52**).²⁹ Il est donc nécessaire de préparer ce chlorure d'acide. Pour cela nous effectuons la synthèse de l'acide (-)-menthyloxyacétique en faisant réagir du sable de sodium sur le (-)-menthol pour former l'alcoolate correspondant qui réagira sur le chloracétate de sodium pour fournir après hydrolyse et distillation sous pression réduite le composé (**51**) sous la forme d'une huile incolore avec un rendement de 89%.

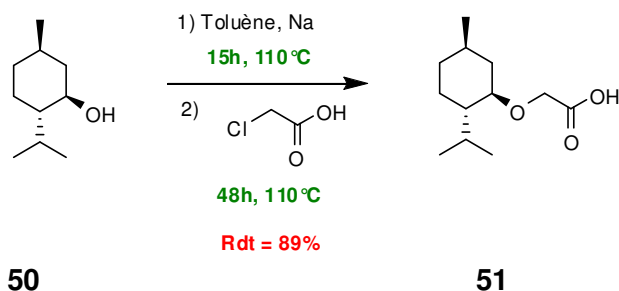


Figure 155 : Synthèse de l'acide (-)-menthyloxyacétique (**51**)

Le passage de l'acide au chlorure d'acide est obtenu dans le chlorure de thionyle à reflux avec un rendement de 94%. Le chlorure de l'acide (-)-menthyloxyacétique est ainsi obtenu en deux étapes à partir de (-)-menthol avec un rendement global de 84%.

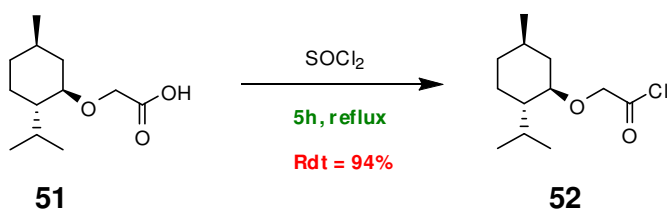


Figure 156 : Synthèse du chlorure de l'acide (-)-menthyloxyacétique (**52**)

Le réactif ainsi préparé est mis en réaction avec un équivalent de *trans*-1,2-bis(4-bromophényl)éthane-1,2-diol (**48**) pour fournir le composé (**53**) mono-fonctionnalisé avec un rendement de 67%. Le rendement de la réaction est moyen car la réaction a fourni un peu de dérivé di-fonctionnalisé qu'il a fallu séparer par chromatographie sur gel de silice.

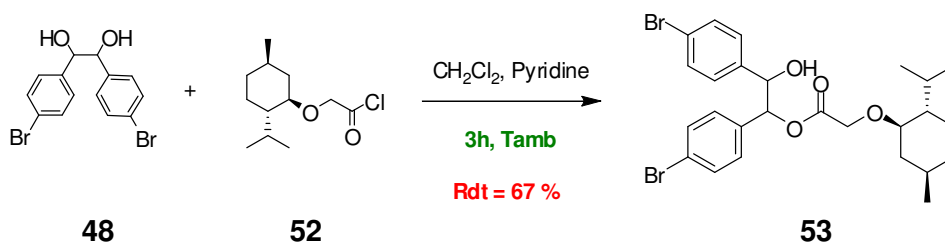


Figure 157 : Préparation du (-)-menthyloxyacétate de *trans*-1,2-bis(4-bromophényl)-2-hydroxyéthyle (**53**) pour la séparation des deux diastéréoisomères

Par recristallisations successives dans le cyclohexane du (-)-menthyloxyacétate de *trans*-1,2-bis(4-bromophényl)-2-hydroxyéthyle (**53**), il est possible d'enrichir le solide en un des deux diastéréoisomères. Un des deux diastéréoisomères est isolé pur sous la forme d'aiguilles blanches après cinq recristallisations successives. La pureté diastéréoisomérique (99,9%) est mesurée par HPLC sur une colonne chirale Chiralcel OD-H.

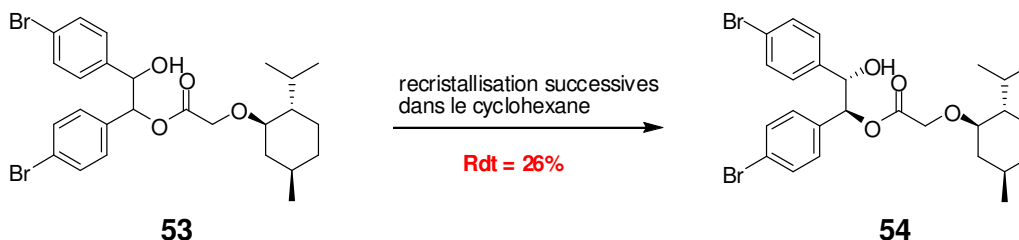


Figure 158 : Recristallisations successives dans le cyclohexane pour enrichir en un des deux diastéréoisomères

Après avoir obtenu le composé (**54**) diastéréoisomériquement pur, il est nécessaire de le séparer du menthyloxyacétate. Cette saponification est effectuée en milieu basique pour fournir le diol diastéréoisomériquement pur avec un rendement de 94%. L'identification du diastéréoisomère est effectuée en mesurant le pouvoir rotatoire de ce composé et en le comparant aux données de la littérature. Ainsi, nous avons isolé le diastéréoisomère *S,S* (**55**).

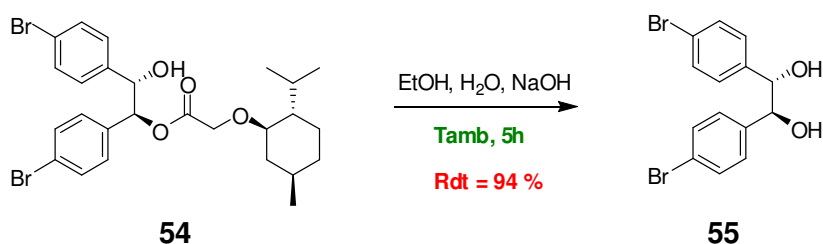


Figure 159 : Déprotection du menthyloxyacétate pour libérer le diol diastéréoisomériquement pur *S,S* (**55**)

Le diol *S,S* (**55**) est introduit dans l'étape suivante pour former l'acétal correspondant (**46**). La cyclisation de l'alcool pinacolique en dioxolane est effectuée avec du 2,2-diméthoxypropane en large excès avec une catalyse acide. Le produit attendu est récupéré après purification chromatographique avec un rendement de 95%.

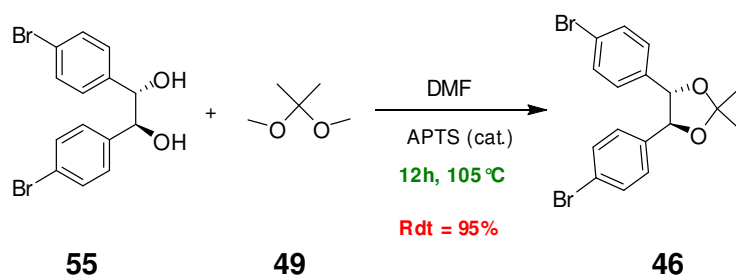


Figure 160 : Synthèse du (4*S*,5*S*)-4,5-bis(4-bromophényl)-2,2-diméthyl-1,3-dioxolane

Le (4*S*,5*S*)-4,5-bis(4-bromophényl)-2,2-diméthyl-1,3-dioxolane (**46**) est ensuite introduit en quantité stœchiométrique avec le diacétylénique (**17**) dans un couplage de Sonogashira. Les catalyseurs utilisés sont le palladium tetrakis triphénylphosphine et l'iodure de cuivre, la base est la diisopropylamine et le solvant, le toluène. Après trois jours de réaction à 70 °C, le milieu réactionnel est filtré puis le polymère obtenu est purifié par précipitation. Le polymère est solubilisé dans un minimum de THF puis précipité avec du méthanol froid. Le précipité est ensuite lavé avec du méthanol (sonication, centrifugation) à plusieurs reprises pour éliminer les oligomères solubles de faible masse.

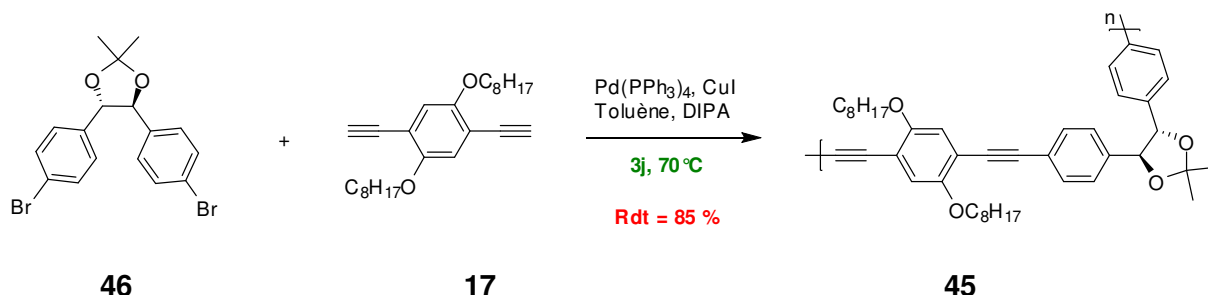


Figure 161 : Réaction de couplage de Sonogashira – Synthèse du polymère acétal racémique (**45**)

Le polymère est récupéré sous la forme d'une poudre jaune avec un rendement de 85%. Il est parfaitement soluble dans les solvants chlorés (CH_2Cl_2 , CHCl_3), le THF et le toluène. Le polymère acétal racémique est finalement obtenu par synthèse convergente après dix étapes avec un rendement global de 9%.

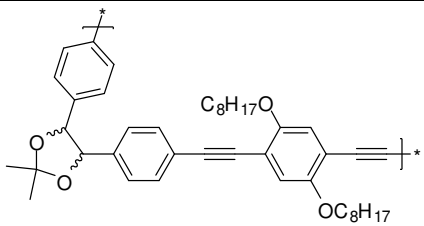
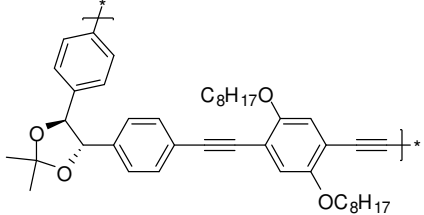
4.2 Caractérisation physicochimique des polymères acétals

4.2.1 Chromatographie d'exclusion stérique

La chromatographie d'exclusion stérique permet, comme nous l'avons vu dans le cadre de l'étude des polymères imine, d'estimer les masses moléculaires moyennes en nombre (M_n), en poids (M_w) ainsi que l'indice de polydispersité ($I_p = M_w/M_n$) des polymères. Le Tableau 33 rassemble les masses estimées par GPC pour les polyacétals synthétisés dans le cadre de ce travail. Il apparaît que les polymères synthétisés après un couplage de Sonogashira ont une masse moléculaire moyenne en poids de l'ordre de 13 000 à 14 000 g.mol^{-1} . Ces masses

moléculaires moyennes sont du même ordre de grandeur que celles des polymères imine obtenus avec la même réaction de couplage de Sonogashira. Le degré de polymérisation moyen pour les trois matériaux est de 9 unités de répétition. Les indices de polydispersité sont plus grands que ceux observés pour les polymères imine car ces derniers ont été purifiés sur une colonne d'exclusion stérique qui permet de sélectionner les masses les plus importantes tandis que la précipitation laisse quelques oligomères de faible masse.

Tableau 33 : Etude par GPC des deux polymères acétals. M_w est la masse moléculaire moyenne en nombre ; M_n est la masse moléculaire moyenne en poids ; I_p est l'indice de polydispersité et DP_n le degré de polymérisation moyenne

Polymère	M_w	M_n	$I_p = M_w/M_n$	DP_n
	12753	5907	2,2	9
	14190	5733	2,4	9

4.2.2 Etude par calorimétrie différentielle à balayage des polymères

Comme nous l'avons vu dans le cadre de l'étude des polyimines, la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) permet de déceler l'existence de changements de phase qui révèlent la présence de phases cristallines, mésomorphes, amorphes ou bien d'une transition vitreuse (T_g). Les transitions vitreuses des deux polymères acétal sont supérieures à 38 °C tout comme les polymères imines présentant une unité chirale.

Tableau 34 : Transitions vitreuses observées pour les deux polymères acétals

	T_g
Polyacétal racémique (44)	38,7 °C
Polyacétal diastéréoisomériquement pur (45)	45,7 °C

4.3 Etude des polymères acétals en solution

Afin de s'affranchir de l'organisation supramoléculaire des matériaux solides et n'observer que l'influence des propriétés électroniques et photophysiques des fluorophores, l'étude des deux matériaux acétal a été réalisée dans un premier temps en solution.

4.3.1 Caractérisation des propriétés d'absorption UV-Vis

Nous comparerons les longueurs d'ondes maximales d'absorption ainsi que l'allure générale des spectres pour les deux matériaux polymère acétal. Les mesures de l'absorbance par spectrométrie UV-Vis en solution ont été effectuées avec des solutions diluées préparées dans du THF.

Les molécules (**44**) et (**45**) dont l'étude des propriétés photophysiques est décrite ici présentent le même fluorophore dont la structure est proche de celle du phénylène (**2**).

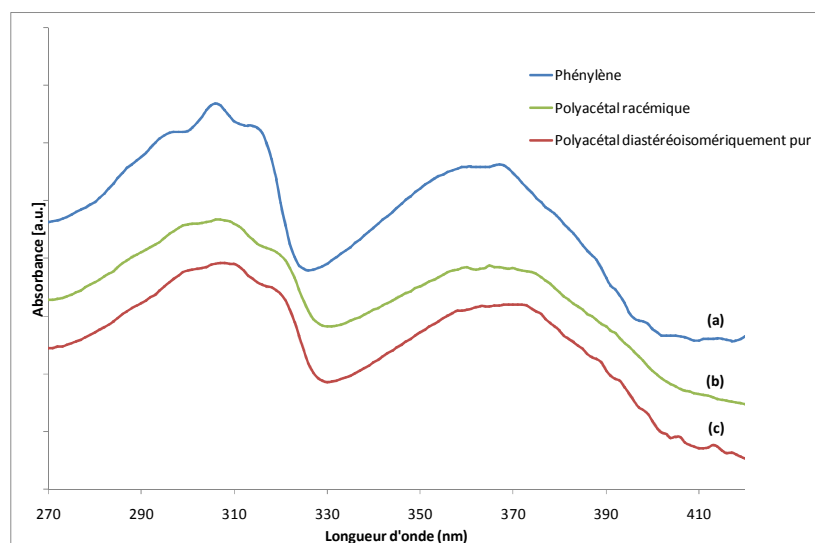


Figure 162 : Spectres d'absorbance des matériaux acétal dans le THF. (a) Phénylène (**2**) ; (b) Polyacétal racémique (**44**) ; (c) Polyacétal diastéréoisomériquement pur (**45**).

Les deux matériaux polymères acétal présentent le même spectre d'absorption UV-Vis dans le THF. La longueur d'onde d'absorption maximale se situe entre 366 et 365 nm. Le spectre d'absorption du phénylène est proche de celui des deux polymères. Les longueurs d'onde d'absorption maximale ainsi que les *gaps optiques* sont reportés dans le Tableau 35.

Tableau 35 : propriétés optiques des polymères acétal en solution dans le THF

	λ_{abs}^{max}	Gap optique (λ_{abs}^{onset})
Polyacétal racémique (44)	365 nm	3,08 eV (403 nm)
Polyacétal diastéréoisomériquement pur (45)	366 nm	3,07 eV (404 nm)
Phénylène (2)	367 nm	3,10 eV (400 nm)

Il apparaît que les deux matériaux acétal présentent en solution dans le THF le même gap optique compris entre 3,07 et 3,08 eV.

4.3.2 Caractérisation des propriétés d'émission de fluorescence

Les spectres d'émission de fluorescence sont enregistrés à partir de solutions fortement diluées dans le THF. La Figure 163 ci-dessous présente les spectres d'émission de fluorescence des deux polymères acétals et du phénylène dans le THF lorsque la solution est excitée à la longueur d'onde d'absorption maximale du composé. Les bandes d'émission de fluorescence des trois matériaux se trouvent entre 380 nm et 550 nm. Les spectres des deux polymères sont analogues, il apparaît un système vibronique relativement bien résolu dans lequel plusieurs bandes sont distinguables. Une première bande à 403 nm correspond au maximum d'émission des trois matériaux (les deux polyacétals et le phénylène). Une seconde bande à 427 nm apparaît nettement pour les deux polymères. Cette bande est également visible sur le spectre du phénylène mais l'intensité est faible (épaulement). Enfin une troisième bande apparaît seulement sous la forme d'un épaulement dans le spectre des polymères acétals à 460 nm, cette bande n'est pas visible dans le spectre du phénylène.

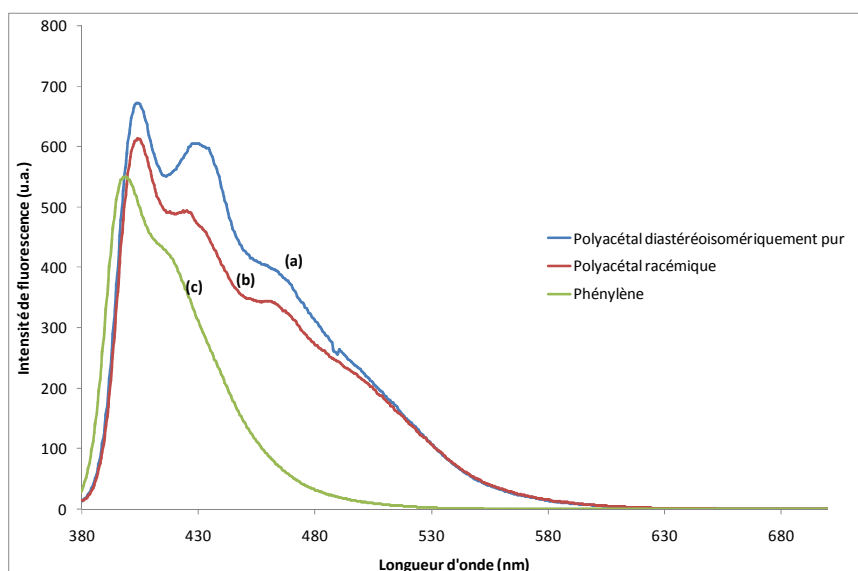


Figure 163 : Spectre d'émission de fluorescence des deux matériaux acétal et du phénylène dans le THF (Excitation à la longueur d'onde d'absorption maximale). (a) Polyacétal diastéréoisomériquement pur (**45**) ; (b) Polyacétal racémique (**44**) ; (c) Phénylène (**2**).

Les spectres d'émission de fluorescence de chacun des polymères acétals ont été enregistrés et nous avons rassemblé les maxima d'émission de fluorescence ainsi que les déplacements de Stokes dans le Tableau 36 ci-dessous.

Tableau 36 : propriétés optiques des polymères acétal en solution dans le THF

	λ_{abs}^{max}	Gap optique (λ_{abs}^{onset})	λ_{em}^{max} (λ_{ex})	Δ_{Stokes}
Polyacétal racémique (44)	365 nm	3,08 eV (403 nm)	405 nm (365 nm)	2706 cm ⁻¹
Polyacétal diastéréo-isomériquement pur (45)	366 nm	3,07 eV (404 nm)	404 nm (366 nm)	2645 cm ⁻¹
Phénylène (2)	367 nm	3,10 eV (400 nm)	399 nm (367 nm)	2185

Les maxima d'émission de fluorescence des deux polymères sont d'environ 404 nm tandis que le phénylène présente un maximum à 399 nm. La comparaison des déplacements de Stokes, nous indique que les polymères subissent des relaxations légèrement plus importantes à l'état excité que le phénylène. Les polymères acétals présentent des déplacements de Stokes plus petits que les polymères imines.

4.3.3 Suivi de l'inhibition de fluorescence par les nitroaromatiques

Afin de différencier l'effet du filtre interne de l'effet de l'inhibition de fluorescence, nous allons travailler à longueur d'onde d'excitation constante (370 nm) pour les deux polymères acétal. Les spectres d'absorption et de fluorescence seront enregistrés à chaque ajout d'une quantité connue de nitroaromatique. La méthodologie est en tout point identique à celle décrite dans le chapitre 2.

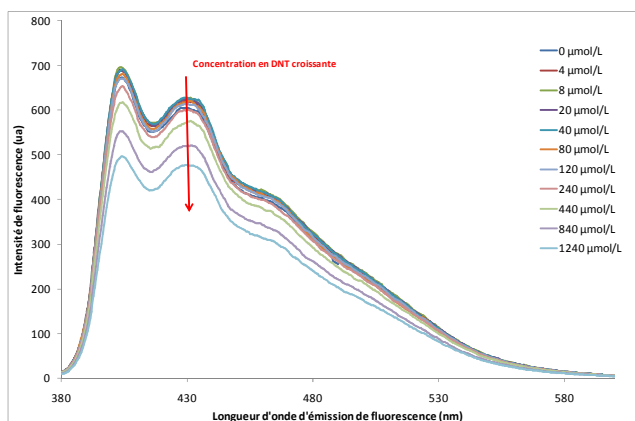


Figure 164 : Inhibition de fluorescence d'une solution de polyacétal diastéréoisomériquement pur (**45**) dans le THF par addition croissante de DNT ($\lambda_{ex}=370\text{nm}$).

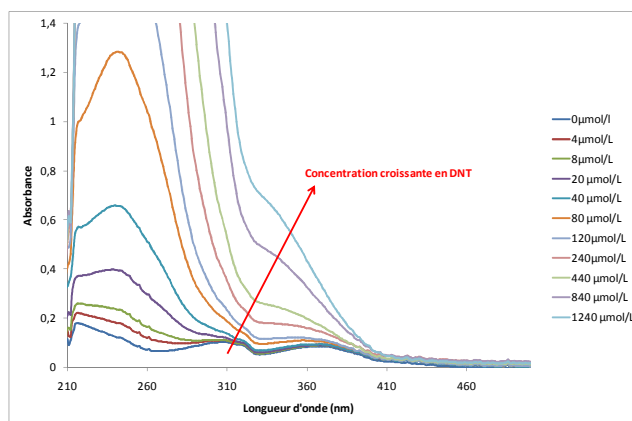


Figure 165 : Spectres d'absorption UV-Vis d'une solution de polyacétal diastéréoisomériquement pur (**45**) dans le THF avec des concentrations croissantes de DNT

Comme nous l'avons vu dans le Chapitre 2, lorsque la concentration en DNT augmente par addition successive d'aliquotes de DNT en solution, une baisse de l'intensité d'émission de fluorescence de nos fluorophores est observée. La diminution de l'intensité de fluorescence pour le polyacétal diastéréoisomériquement pur par la présence de DNT en concentrations croissantes est représentée dans la Figure 164. Cette baisse d'intensité d'émission de fluorescence est en partie due à l'effet de filtre interne. Les nitroaromatiques présents en solution absorbent la lumière excitatrice qui ne permet plus d'exciter les fluorophores. L'absorption du DNT à la longueur d'onde d'absorption maximale du fluorophore est importante pour de fortes concentrations dans la Figure 165.

La longueur d'onde d'absorption maximale des deux polymères acétal est de 366 nm. En travaillant à longueur d'onde d'excitation constante à 370 nm, l'effet du filtre interne sera toujours le même pour chacun des composés.

Tableau 37 : Inhibition de fluorescence en solution dans le THF du polyacétal diastéréoisomériquement pur par le DNT

	Constantes de Stern-Volmer K_{sv} brutes $\lambda_{ex} = 370 \text{ nm}$	Constantes de Stern-Volmer K_{sv} corrigées du filtre interne
Polyacétal racémique (44)	287 L.mol ⁻¹	75 L.mol ⁻¹
Polyacétal diastéréoisomériquement pur (45)	305 L.mol ⁻¹	83 L.mol ⁻¹
Phénylène (2)	347 L.mol ⁻¹	119 L.mol ⁻¹

D'après les constantes de Stern-Volmer corrigées du filtre interne, il apparaît que les deux polymères acétals diastéréoisomériquement pur (**45**) et racémique (**44**) présentent en solution une inhibition par le DNT très proche (respectivement 83 et 75 L.mol⁻¹). Ces constantes de Stern-Volmer sont plus faibles que celles obtenues pour le phénylène (119 L.mol⁻¹).

4.3.4 Bilan

En conclusion, nous avons observé que les deux polymères acétal diastéréoisomériquement pur et racémique présentent des propriétés physico-chimiques et photophysiques analogues en solution et proches de celles du phénylène. Les longueurs d'onde d'absorption maximale sont identiques. Les longueurs d'onde d'émission de fluorescence sont également les mêmes bien que l'allure des spectres varie. Enfin, la diminution de l'intensité de fluorescence causée par le DNT pour les deux polymères acétal en solution est identique. L'inhibition de fluorescence corrigée de l'effet du filtre interne est plus faible pour les polymères que pour le phénylène.

Les niveaux HOMO et LUMO du polymère acétal diastéréoisomériquement pur (**45**) ont été mesurés par voltamétrie cyclique et sont de -5,79 eV pour la HOMO et -2,56 eV pour la LUMO. Ces niveaux électroniques sont en accord avec ceux décrits lors du chapitre 2 pour les oligomères étudiés. Le mécanisme d'inhibition de fluorescence le plus probable est un transfert d'électron photoinduit du matériau sensible vers le DNT.

4.4 Etude des polymères acétals en couche mince

Les mesures à l'état solide ont été réalisées sur des films déposés sur des lames de verre par enduction centrifuge à partir de solutions concentrées dans le THF.

4.4.1 Caractérisation des propriétés d'absorption UV-Vis

La Figure 166 présente les spectres d'absorption UV-Vis des deux polymères acétal en couche mince.

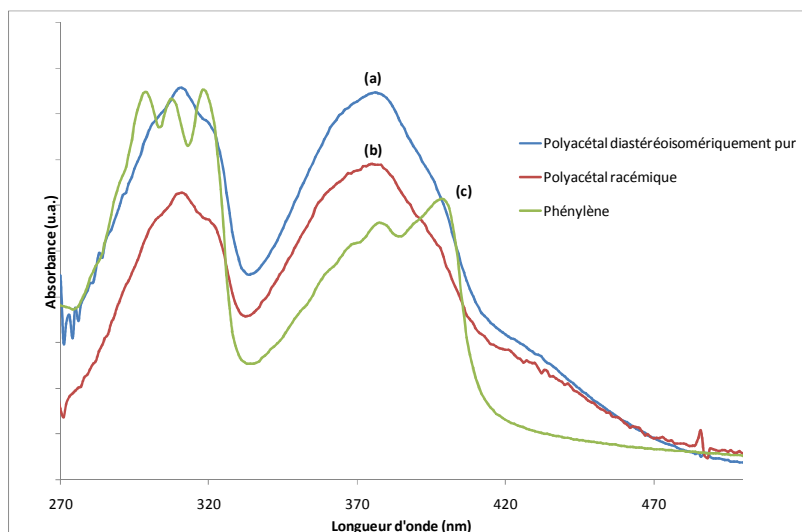


Figure 166 : spectre UV-Vis des polymères acétal en couche mince sur un substrat en verre. (a) Polyacétal racémique (**44**) ; (b) Polyacétal diastéréoisomériquement pur (**45**) ; (c) Phénylène (**2**).

Les polymères acétal déposés en couche mince présentent le même spectre d'absorption UV-Vis. Il apparaît un faible décalage bathochrome de 10 nm en couche mince par rapport à la solution dans le THF. Ce décalage est du même ordre que celui observé pour les polymères imines. En revanche, la molécule de phénylène (**2**) présente un fort décalage bathochrome de 33 nm en couche mince par rapport à la solution. Le Tableau 38 rassemble les longueurs d'onde d'absorption maximale en couche mince sur un substrat en verre des deux polymères.

Tableau 38 : Longueurs d'onde d'absorption maximale des polymères acétal en couche mince sur une lame de verre

	λ_{abs}^{max}	$\Delta\lambda (\lambda_{abs}^{max} \text{ solide} - \lambda_{abs}^{max} \text{ solution})$
Polyacétal racémique (44)	376 nm	11 nm
Polyacétal diastéréoisomériquement pur (45)	376 nm	10 nm
Phénylène (2)	400 nm	33 nm

4.4.2 Caractérisation des propriétés d'émission de fluorescence

Les spectres d'émission de fluorescence des polyacétals en couche mince sont enregistrés sur des substrats en verre. La longueur d'onde d'excitation choisie est celle du maximum d'absorption, soit 376 nm. La Figure 167 ci-dessous présente les spectres d'émission de fluorescence. Les bandes d'émission de fluorescence des deux polymères se trouvent entre 450 nm et 600 nm. Les spectres de chacun des matériaux ne présentent pas de structure vibronique.

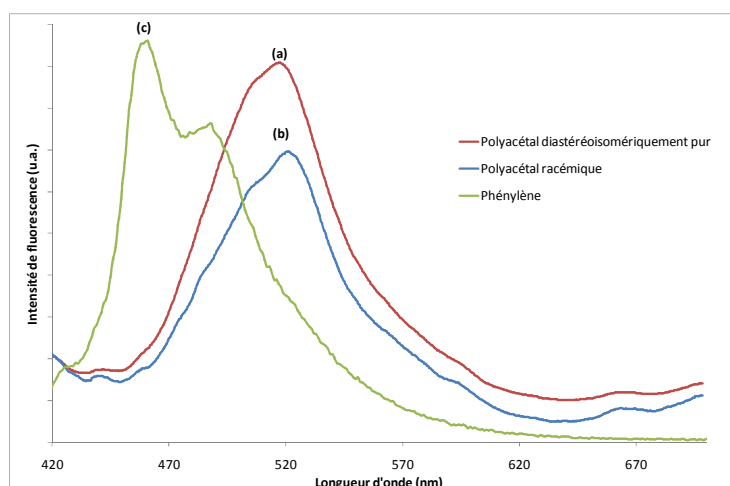


Figure 167 : Spectre d'émission de fluorescence des polyacétals en couche mince sur un substrat en verre (Excitation à 376 nm). (a) Polyacétal diastéréoisomériquement pur (**45**) ; (b) Polyacétal racémique (**44**).

Les spectres d'émission de fluorescence ont été enregistrés et nous avons rassemblé les maxima d'émission de fluorescence ainsi que les déplacements de Stokes dans le tableau ci-dessous.

Tableau 39 : propriétés optiques des polyacétals en couche mince sur un substrat en verre

	λ_{abs}^{max}	$\lambda_{em}^{max} (\lambda_{ex})$	Δ_{Stokes}
Polyacétal racémique (44)	376 nm	521 nm (376 nm)	7402 cm ⁻¹
Polyacétal diastéréoisomériquement pur (45)	376 nm	518 nm (376 nm)	7291 cm ⁻¹
Phénylène (2)	400 nm	459 (398 nm)	3214 cm ⁻¹

Les maxima d'émission de fluorescence des polyacétals sont d'environ 520 nm tandis que le phénylène présente un maximum à 459 nm. Les déplacements de Stokes des polymères sont bien plus importants en couche mince qu'en solution.

4.4.3 Bilan

Les polymères acétal diastéréoisomériquement pur (**45**) et racémique (**44**) présentent les mêmes spectres d'absorption et d'émission de fluorescence en solution. Ces spectres sont analogues à ceux du phénylène (**2**). Les constantes d'inhibition de Stern-Volmer des deux polymères acétal sont proches mais inférieures à celle du phénylène vis-à-vis du DNT. En couche mince les deux polymères présentent le même spectre d'absorption qui comporte un léger décalage bathochrome de 10 nm par rapport au spectre enregistré en solution dans le THF. Il apparaît en revanche un fort décalage de la bande d'émission de fluorescence entre la solution et la couche mince pour les deux matériaux. Ce décalage se traduit par un plus grand déplacement de Stokes en couche mince par rapport à la solution. En conclusion, les deux matériaux polymères acétals sont identiques au point de vue des mesures spectroscopiques et présentent des propriétés analogues au phénylène en solution.

5 Conclusion

Au cours de cette étude nous avons étudié l'influence d'une unité chirale au sein de matériaux polymères. Nous avons synthétisé le polymère (35) comportant une alternance de segments conjugués et d'unités chirales diastéréoisomériquement pures. Ce polymère a été comparé au polymère linéaire (36) dans lequel un lien éthane flexible remplace l'unité chirale ainsi qu'à la diimine (13) isolée fonctionnalisée à ses deux extrémités. Enfin le polymère diastéréoisomériquement pur (35) a été comparé au polymère racémique (37) pour étudier l'influence de la diastéréoisométrie de l'unité chirale sur leur sensibilité au DNT. **En solution, il n'existe pas d'organisation supramoléculaire, les fluorophores sont libres et indépendants les uns des autres et par conséquent, comme les quatre matériaux présentent le même fluorophore π -conjugué, leurs propriétés sont identiques en solution.** En effet, les déplacements chimiques des atomes de carbone du fluorophore sont identiques quel que soit le composé. Les longueurs d'onde d'absorption maximale sont identiques. Les longueurs d'onde d'émission de fluorescence sont les mêmes pour les trois polymères mais la diimine se distingue. Enfin, la diminution de l'intensité de fluorescence des quatre matériaux imine dans le THF est identique lorsque la longueur d'onde d'excitation est fixe (K_{SV} corrigé du filtre interne = 66 L.mol^{-1}).

En revanche, lorsque ces matériaux sont déposés en couche mince, il apparaît une nette différence d'un matériau à l'autre. L'inhibition de fluorescence en atmosphère statique saturée de vapeurs de DNT à 20°C et la spectrométrie infrarouge d'absorption-reflexion par modulation de polarisation (PM-IRRAS) nous ont permis d'étudier la diffusion du DNT au sein de la couche sensible. La molécule diimine (13) donne des dépôts fortement cristallins dans lesquels le DNT ne pénètre pas, seules les couches superficielles sont accessibles. Le polymère imine linéaire (36) donne des dépôts lisses et homogènes mais le DNT diffuse difficilement à l'intérieur. Enfin, les deux matériaux (35) et (37) possédant une unité chirale présentent une forte sensibilité vis-à-vis du DNT car l'analyte peut diffuser profondément dans le matériau et inhiber fortement la fluorescence. Il semble que la diastéréoisométrie de l'unité chirale ne joue aucun rôle sur la sensibilité vis-à-vis du DNT.

Nous avons développé un banc de test original qui permet de suivre en parallèle l'adsorption de l'analyte et l'inhibition de fluorescence sur un même substrat. Nous avons commencé à montrer qu'une très petite quantité de DNT adsorbé à la surface pouvait inhiber fortement le matériau sensible. Ce banc de test a été développé tardivement au cours de la thèse et n'a pas encore montré toutes ces potentialités. Il sera intéressant de poursuivre les études dans cette voie.

Au cours du chapitre 2, nous avons montré que les fluorophores les plus enrichis électroniquement donnaient les sensibilités vis-à-vis du DNT les plus importantes. Au cours de

la première partie de ce chapitre, nous avons montré que l'unité chirale au sein des matériaux polymères facilitait la diffusion du DNT. Nous avons donc, suite à ces deux études, synthétisé une nouvelle famille de polymères alternés à chiralité intrinsèque présentant une unité chirale différente les polyacétals (44) et (45). Les polymères acétal diastéréoisomériquement pur (45) et racémique (44) présentent les mêmes spectres d'absorption et d'émission de fluorescence en solution. Ces spectres sont analogues à ceux du phénylène (2). Les constantes d'inhibition de Stern-Volmer des deux polymères acétal sont proches mais inférieures à celle du phénylène vis-à-vis du DNT. En couche mince les deux polymères présentent le même spectre d'absorption qui comporte un léger décalage bathochrome de 10 nm par rapport au spectre enregistré en solution dans le THF. Il apparaît en revanche un fort décalage de la bande d'émission de fluorescence entre la solution et la couche mince pour les deux matériaux. Ce décalage se traduit par un plus grand déplacement de Stokes en couche mince par rapport à la solution. En conclusion, les deux matériaux polymères acétals sont identiques au point de vue des mesures spectroscopiques et présentent des propriétés analogues au phénylène en solution.

Nous venons de décrire le rôle de l'unité chirale sur la sensibilité des polymères conjugués en couche mince vis-à-vis des nitroaromatiques. Nous avons observé que les polymères imine et acétal sont facile à mettre en forme en couche mince grâce à leur bonne solubilité et leur faible cristallinité. Ils présentent une forte fluorescence à l'état solide ainsi qu'un important déplacement de Stokes compatible avec le développement de capteur fluorimétriques. De plus, ces matériaux présentent une excellente sensibilité vis-à-vis du DNT en couche mince. Nous allons maintenant pouvoir utiliser ces polymères optimisés pour la détection de nitroaromatiques dans un prototype intégré qui permettra de nous approcher des conditions réelles de fonctionnement d'un capteur chimique de gaz.

-
- ¹ Yang, J-S.; Swager, T. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11864-11873
- ² Yang, J-S.; Swager, T. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 5321-5322
- ³ Swager, T. M.; Wosnick, J. H.; *MRS Bulletin* **2002**, June, 446-450
- ⁴ Zahn, S.; Swager, T. M.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 4225-4230
- ⁵ Lee, D.; Swager, T. M. *Synlett* **2004**, *1*, 149-154
- ⁶ Zhang, H.C.; Pu, L. *Macromolecules* **2004**, *37*, 2695-2702
- ⁷ Pu, L. *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 2405-2494
- ⁸ Wyatt, S. R.; Hu, Q.S.; Yann, X. L.; Bare, W.; Pu, L. *Macromolecules* **2001**, *34*, 7983-7988
- ⁹ Lère-Porte, J-P.; Moreau, J. J. E.; Serein-Spirau, F.; Wakim, S. *Chem. Commun.* **2002**, 3020-3021
- ¹⁰ Wakim, S. Thèse de Doctorat, Université de Montpellier, soutenue le 28 mai 2002
- ¹¹ Larrow, J.F.; Jacobsen, E.N.; Gao, Y.; Hong, Y.; Nie, X.; Zepp, C.M. *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 1939-1942
- ¹² Trumbo, D.L.; Marvel, C.S. *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* **1986**, *24*, 2311-2326
- ¹³ Kwan, C. M. S.; Hu, Q-S.; Ma, L.; Pu, L.; Chi, W. *J. Polymer Science : Part B : Polymer Physics*, **1998**, *36*, 2615-2622
- ¹⁴ Ma, L.; Hu, Q-S.; Pu, L. *Tetrahedron-Asymmetr.* **1996**, *7*, 3103-3106
- ¹⁵ Cheng, H.; Pu, L. *Macromol. Chem. Physic.* **1999**, *200*, 1274-1283
- ¹⁶ Handbook of Physical Properties of Organic Chemicals; Howard, P. H.; Meylan, W. M. Eds.; CRC Press: Boca Raton, FL, 1997
- ¹⁷ Nafie, L.A. *Advances in Applied Fourier Transform Infrared Spectroscopy*; MacKenzie, M.W. ; Wiley, London **1988**.
- ¹⁸ Pasquinet, E.; Bouvier, C.; Thery-Merland, F.; Hairault, L.; Lebret, B.; Methivier, C.; Pradier, C. M. *J. Colloid Inter. Sci.* **2004**, *272*(1), 21-27
- ¹⁹ Buffeteau, T.; Desbat, B. Turllet, J.M. *Appl. Spectrosc.* **1991**, *45*, 380-389
- ²⁰ Beitel, G.A.; de Groot, C.P.M.; Oosterbeek, H.; Wilson, J.H. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 4035-4043
- ²¹ Mateo-Marti, E.; Briones, C.; Roman, E.; Briand, E.; Pradier, C.M.; Martin-Gago, J.A. *Langmuir* **2005**, *21*, 9510-9517
- ²² Fort, A.; Rocchi, S.; Serrano-Santos, M.B.; Olivieri, N.; Vignoli, V.; Pioggia, G.; Di Francesco, F. *Sensors Actuat. B-Chem* **2005**, *111-112*, 193-199
- ²³ Zhou, R.; Hierlemann, A.; Weimar, U.; Göpel, W. *Sensors Actuat. B-Chem* **1996**, *34*, 356-360
- ²⁴ Mukaiyama, T.; Santo, T.; Hanna, J. *Chem. Lett.* **1973**, 1041-1044
- ²⁵ Li, T.; Cui, W.; Liu, J.; Zhao, J.; Wang, Z. *Chem. Commun.* **2000**, 139-140
- ²⁶ Bieging, A.; Liao, L-X.; McGrath, D.V. *Chirality* **2002**, *14*, 258-263
- ²⁷ Sharpless, K.B.; Amberg, W.; Bennani, Y.L.; Crispino, G.A.; Hartung, J.; Jeong, K-S.; Kwong, H-L.; Morikawa, K.; Wang, Z-M; Xu, D.; Zhang, X-L. *J. Org. Chem.* **1992**, *7*, 2768-2771
- ²⁸ Jeong, K.S.; Kim, S.Y.; Shin, U-S.; Kogej, M.; Hai, N.T.M.; Broekmann, P.; Jeong, N.; Kirchner, B.; Reiher, M.; Schalley, C.A. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 17672-17685
- ²⁹ Newman, P. *Optical resolution procedure for chemical compounds*, Volume 3 Alcohols, phenols, thiols, aldehydes and ketones. pp353-354

« Il me semble n'avoir été qu'un enfant jouant sur la plage, m'amusant à trouver ici ou là un galet plus lisse ou un coquillage plus beau que d'ordinaire, tandis que le vaste océan de la vérité s'étendait inexploré devant moi. »

Sir Isaac Newton

CHAPITRE 4

PROTOTYPE MINIATURISE ET INTEGRE

1 Introduction

Nous avons vu au cours du premier chapitre que le développement de capteurs chimiques d'explosifs devenait de plus en plus crucial dans nos sociétés car l'utilisation croissante d'explosifs par des terroristes ou la multiplication des mines dans les zones de conflits induisaient une forte demande dans le développement de systèmes très sensibles, spécifiques et à réponse rapide. L'enjeu est donc de pouvoir détecter de façon fiable la présence de substances pyrotechniques dans des bagages, des véhicules, sur des personnes ou dans le sol (mines). C'est en cela que les capteurs chimiques de gaz portables apporteront une solution. Nous allons, au cours de ce chapitre, présenter la conception, le développement et l'étude d'un prototype intégré permettant la détection de nitroaromatiques en utilisant les matériaux polymères optimisés dans le cadre de cette thèse. Ce chapitre constitue l'aboutissement de ce travail de thèse.

En partenariat avec le Laboratoire d'Imagerie et des Systèmes d'Acquisition du LETI à Grenoble (CEA/LETI/DTBS/LISA), nous avons développé et optimisé un prototype miniaturisé qui permet de suivre l'inhibition de fluorescence de nos matériaux sensibles lorsqu'ils sont exposés à des vapeurs de nitroaromatiques. Un descriptif technique de ce prototype sera présenté, puis nous étudierons le comportement de nos matériaux vis à vis des nitroaromatiques à l'aide de ce dispositif. Une approche « capteur » consistant à étudier l'influence des interférents, ainsi que le vieillissement des matériaux sensibles fera l'objet de toute notre attention. Nous clôturerons ce chapitre sur les bases du traitement du signal pour optimiser la réponse du détecteur.

2 Dispositif intégré pour le suivi de la variation d'intensité de fluorescence

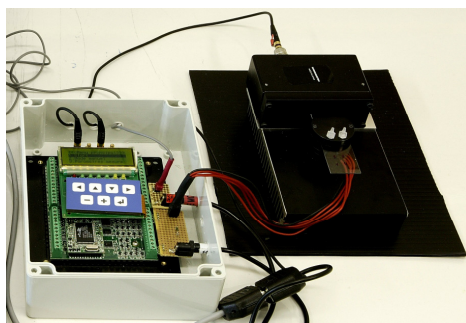


Figure 168 : Photographie du prototype intégré de détection par inhibition de fluorescence

Le prototype qui fait l'objet de cette partie a été développé initialement au CEA LETI pour la conception d'un lecteur de biopuce multiplexe¹ puis il a été adapté à nos besoins. Ce dispositif utilise l'inhibition de fluorescence d'un matériau solide pour détecter des traces de nitroaromatiques gazeux.

Ce prototype dispose de quatre plots d'excitation qui permettaient dans sa conception initiale de pouvoir détecter plusieurs espèces biologiques différentes sur une même puce. Dans l'état actuel de l'avancée de nos recherches nous utiliserons les 4 plots pour augmenter la robustesse de la réponse du capteur, c'est-à-dire que les quatre plots comporteront le même matériau sensible à la même épaisseur. Il serait intéressant d'utiliser des matériaux différents sur chacun des plots afin de discriminer certains interférents ou pour détecter en parallèle plusieurs composés. Nous n'avons pas retenu cette option dans le cadre de cette thèse.

Au cours de notre première série de mesures, nous avons vérifié le bon fonctionnement de la maquette. C'est-à-dire que nous avons mesuré l'intensité de fluorescence de matériaux connus pour être fluorescents. Nous avons ensuite étudié les potentialités de cette maquette vis-à-vis de nos systèmes (suivi d'une inhibition de fluorescence lors d'exposition à des nitroaromatiques). En dernier lieu, nous avons indiqué les améliorations à apporter à cet appareillage pour affiner la détection de traces de nitroaromatiques.

2.1 Banc de génération et de dilution des gaz

Avant de présenter le prototype, il est nécessaire de décrire les montages et bancs de mesure utiles à la génération de gaz pour des concentrations connues, stables et reproductibles. Nous avons vu précédemment que la tension de vapeur du DNT est de 193 ppb² à 22 °C et de 286 ppb³ à 25 °C.

Notre cahier des charges demande que nous puissions détecter des concentrations de l'ordre du ppb de DNT à 20°C.

La génération dynamique de vapeurs de nitroaromatiques permet de se rapprocher de conditions réelles où de l'air, contenant éventuellement le polluant, est aspiré vers le dispositif de mesure à un débit fixe. Afin d'évaluer les performances de nos dispositifs et matériaux sensibles, nous devons être en mesure de générer des concentrations connues et constantes en nitroaromatique de 5 à 200 ppb^v avec un certain débit. Les vapeurs de DNT sont produites dans une enceinte à l'intérieur de laquelle l'air (gaz vecteur) se charge en vapeurs de DNT à la surface du solide à une température fixe de 20°C. Dans nos conditions, le gaz vecteur utilisé est de l'air sec reconstitué fourni par Air Liquide (80%N₂, 20%O₂, ≤ 3 ppm d'eau). Cette enceinte est thermostatée à 20°C pour assurer une stabilité de la concentration en DNT délivrée. La cellule est balayée à flux de gaz constant. Le principe de génération est le même pour le DNT que pour le TNT.

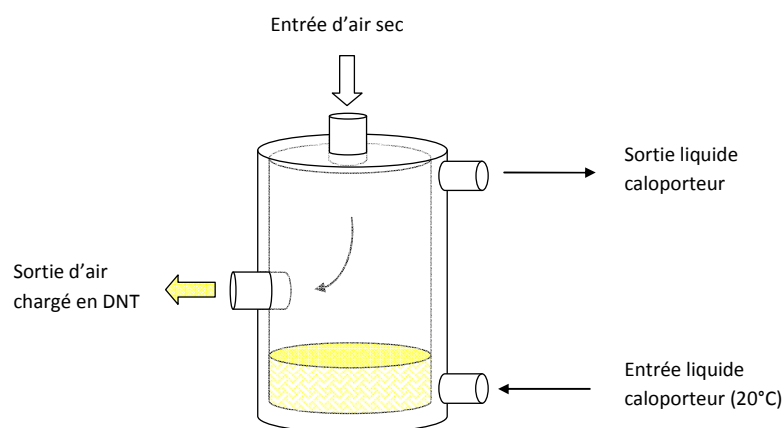


Figure 169 : Cellule thermo-régulée de génération de vapeurs de nitroaromatiques

Nous avons utilisé des méthodes chromatographiques ainsi que des méthodes spectroscopiques pour déterminer la concentration en nitroaromatiques dans le flux. Ces méthodes sont décrites en annexe F. Pour un débit de 20 L/h, la concentration en DNT produite est de 97 ppb^v et pour un débit de 18 L/h elle est de 102 ppb^v. Donc dans nos conditions de débit, le flux d'air produit présente une concentration de l'ordre de 100 ppb^v de DNT.^a Ces valeurs de concentrations sont inférieures à la pression de vapeur de DNT qui est de 193 ppb² à 22°C puisque dans nos conditions, l'équilibre thermodynamique ne peut être atteint. Dans cette configuration, il ne nous sera pas possible de générer des concentrations de DNT supérieures à 100 ppb^v. En revanche, afin de pouvoir générer des concentrations variables en DNT dans la gamme 5-100 ppb^v, des dilutions sont réalisées à l'aide d'une deuxième ligne de gaz délivrant uniquement de l'air sec. Pour simplifier les calculs de

^a Lors de la première mise en fonctionnement du banc de dilution de gaz, il est nécessaire d'attendre que le système soit à l'équilibre c'est-à-dire que la cuve et les tuyaux soient saturés en surface. Cette phase dure environ une journée, puis ensuite lors de chaque manipulation nécessitant de produire des vapeurs de DNT, il faut laisser circuler le flux 30 minutes avant le début de l'expérience pour que la concentration soit constante.

concentrations lors des dilutions, nous faisons l'hypothèse que la concentration en DNT produite à 20L/h à 20°C (100 ppb^v) est constante quelquesoit le débit. La concentration C issue de la dilution est obtenue à l'aide de la relation suivante :

$$C_{NAC\ dilu\acute{e}} = \frac{D_{NAC}}{D_{Air\ sec} + D_{NAC}} \times C_{NAC}$$

avec D_{NAC} le débit du flux gazeux chargé en nitroaromatique (DNT) à la concentration C_{NAC} et $D_{Air\ sec}$ le débit de gaz porteur. D_{NAC} et $D_{Air\ sec}$ sont fixés par deux régulateurs de débit massique (RDM) Bronkhorst asservis par un contrôleur. Les débitmètres sont calibrés sur une pleine échelle de 24L/h. Il est ainsi possible pour ce système de couvrir une gamme de concentration de 5 à 100 ppb^v. La Figure 170 présente la ligne de production de vapeurs de nitroaromatiques avec le régulateur de débit massique RDM 1 ainsi que la ligne qui permet d'effectuer une dilution à partir d'air sec en utilisant le RDM 2. Chacune de ces deux lignes reçoit de l'air sec à 2 bars en provenance de la bouteille de gaz fournie par Air-Liquide. Chaque ligne de gaz est construite en utilisant des tubes en téflon ($\phi_{ext} = 3\text{ mm}$ / $\phi_{ext} = 2\text{ mm}$) et des raccords de type Swagelock (1/8^{ème} de pouce).

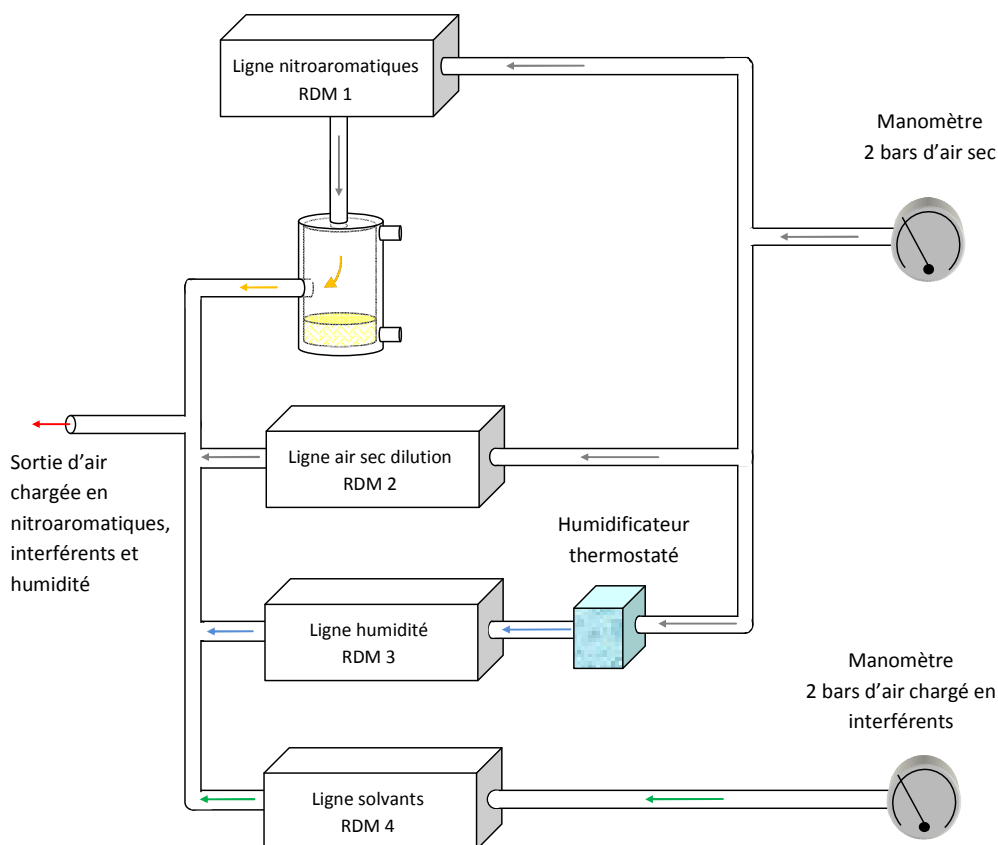


Figure 170 : Banc de génération de gaz et d'humidité contrôlée

Une troisième ligne permet de générer un flux d'air saturé en eau. Il est important d'étudier l'influence de l'humidité sur la réponse du capteur, car lors des manipulations en extérieur l'humidité de l'air sera un paramètre très important. Le banc de génération d'air humide est un réacteur double enveloppe thermostaté à 20°C dans lequel barbote de l'air à un

certain débit. Le débit de cette ligne est imposé par le RDM 3. En utilisant les lignes 2 et 3 en parallèle il est possible de couvrir toute la gamme d'humidité relative de 0 à 80 % d'humidité. L'humidité de l'air est exprimée en pourcentage de la quantité d'eau maximale (point de rosée) présente dans l'air à 20°C. L'humidité relative de l'air correspond au rapport de la pression partielle de vapeur d'eau contenue dans l'air, P_{vap} , sur la pression de vapeur saturante à la même température $P_{Sat}(T)$. A 20°C, la pression de vapeur de l'eau est de 17,54 mm de mercure (23 000 ppm). Exprimée souvent en pourcentage, son expression devient :

$$HR = \frac{P_{vap}}{P_{Sat}(T)} \times 100$$

A proximité de 100% en humidité, l'eau se condense sur les parois des tuyaux, il s'agit du point de rosée. Expérimentalement, il n'est pas possible d'atteindre 100 % d'humidité. Comme nous ne souhaitons pas de phase liquide dans notre banc de dilution de gaz nous ne travaillerons jamais au-delà de 80% en humidité. Le taux d'humidité relative issue de la dilution est obtenu à l'aide de la relation suivante :

$$HR = \frac{D_{Air\ humid\ 100\ \% HR}}{D_{Air\ sec} + D_{Air\ humid\ 100\ \% HR}} \times 100$$

En utilisant les lignes 1, 2 et 3 en parallèle il est possible de générer des flux chargés en DNT avec des taux d'humidité contrôlés. Dans tous les cas, nous utilisons ici un débit constant de 20 L/h. Nous devons par conséquent faire attention à ce que la somme des débits des lignes utilisées en parallèle soit toujours égale à 20 L/h. Ainsi, par exemple, pour générer des flux chargés à approximativement 20 ppb^v en DNT à des taux d'humidité variables, il faudra fixer le débit du RDM 1 à 4 L/h et faire en sorte que la somme des débits imposés par les RDM 2 et 3 soit égale à 16 L/h.

Enfin la ligne 4 permet de générer des ambiances contenant des interférents à des concentrations connues. Les interférents utilisés sont des solvants organiques représentatifs d'une atmosphère de laboratoire. Ils sont fournis par Air Liquide à des concentrations connues (Tableau 40) dans de l'air reconstitué (20% O₂, 80% N₂). Les bouteilles sont pressurisées et munies de régulateurs de débit massique, il est donc possible de diluer ces concentrations à l'aide de la ligne 2 ou de produire des concentrations chargées en DNT et comportant des interférents en utilisant les lignes 1, 2 et 4 en parallèle.

Tableau 40 : Bouteilles Air Liquide

dichlorométhane	750 ppm
méthyléthylcétone	400 ppm
acétate d'éthyle	800 ppm
toluène	200 ppm
méthylisobutylcétone	100 ppm
cyclohexane	600 ppm

2.2 Descriptif technique du prototype intégré

La photographie de la Figure 168 présente le prototype utilisé. Le module électronique d'interface et d'analyse est intégré dans un boîtier aux dimensions 14*20*7 cm connecté à un ordinateur portable ainsi qu'au dispositif de mesure. Celui-ci est protégé de la lumière dans une boîte de 15*20*30 cm. Ultérieurement, nous pourrions réduire les dimensions de cette maquette en optimisant la disposition des composants électroniques et optiques. Dans l'état actuel, ce prototype est 13 fois plus petit que le fluorimètre de laboratoire Jobin Yvon sur lequel nous avons travaillé.

Le schéma de principe ci-dessous représente les principaux éléments de ce prototype.

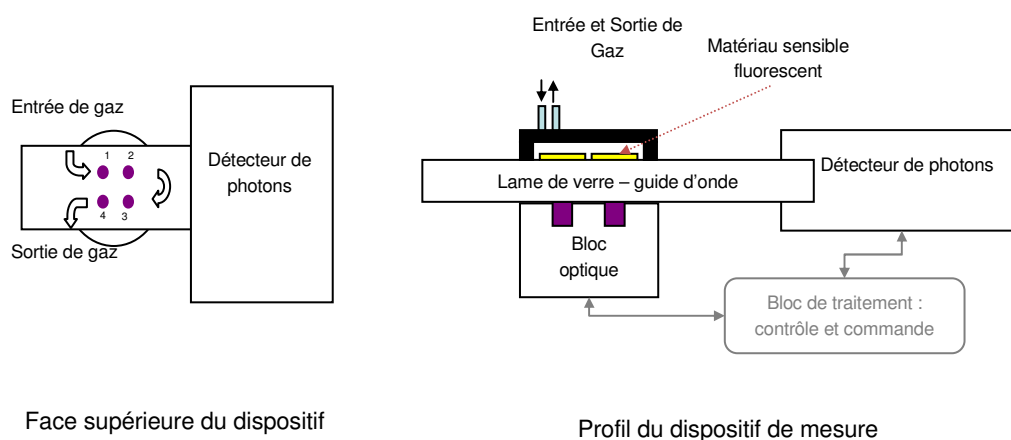


Figure 171 : Schéma de principe du dispositif intégré de suivi d'inhibition de fluorescence

Le bloc optique permet d'exciter les fluorophores à l'aide de LED^a et un filtre en excitation permet de sélectionner la bande d'excitation la mieux adaptée aux fluorophores. La propagation du rayonnement de fluorescence émis par le matériau sensible est guidée dans le substrat jusqu'au photomultiplicateur (PM). Un filtre d'émission permet de séparer les bandes d'émission de fluorescence de la lumière excitatrice, puis la mesure de l'intensité est effectuée par un détecteur de photons. Les mesures sont stockées dans la mémoire du microcontrôleur ou directement envoyées à un ordinateur qui trace les courbes en temps réel. Les paramètres de mesure peuvent être modifiés soit par l'interface de la carte du microcontrôleur, soit directement par l'ordinateur.

Un banc de génération de gaz, dont le schéma a été présenté précédemment, muni de débitmètres massiques permet de produire un débit de 20 L /h. Ce flux gazeux est susceptible d'inhiber la fluorescence des composés préalablement déposés sur le substrat en verre qui sert de guide d'onde lorsque des vapeurs de nitroaromatiques sont présentes.

^a Light-Emitting Diode : diode électroluminescente

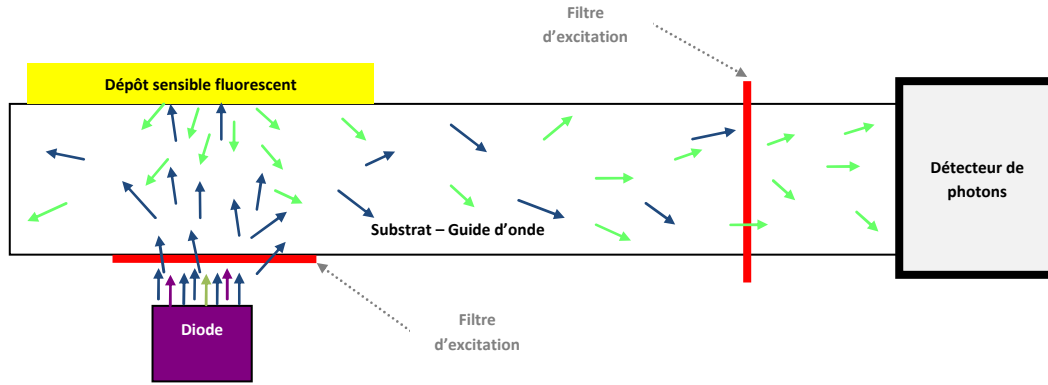


Figure 172 : Représentation schématique de l'excitation, de l'émission de fluorescence et du rôle de guide d'onde du substrat en verre

Comme cela a déjà été évoqué, ce prototype est constitué de quatre plots d'excitation qui permettent une détection multiplexe.

L'acquisition des données est réalisée plot après plot et chaque mesure est la moyenne d'un nombre déterminé d'échantillons de la tension de sortie du PM. Ceci permet notamment de diminuer l'incertitude. L'organigramme ci-dessous présente le déroulement d'un cycle de mesure :

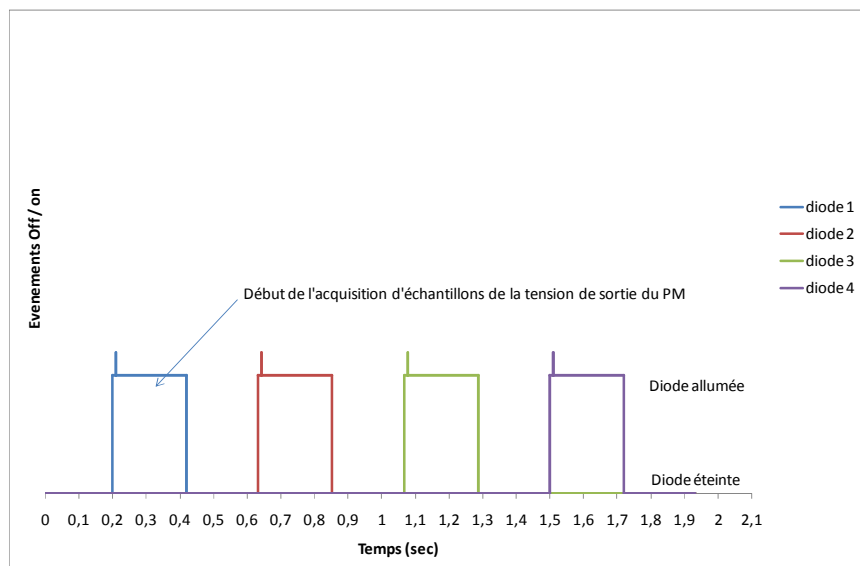


Figure 173 : Organigramme de fonctionnement du prototype au cours du temps

Le photomultiplicateur est toujours sous tension, la tension de gain est affectée avant le début des mesures ($t=0$). Après un temps de latence de 200 ms, la première diode est allumée. 10 ms plus tard, la tension de sortie du PM est mesurée un nombre de fois déterminé (n Echantillons). La durée de la mesure exprimée en milliseconde correspond à :

$$\text{Durée mesure (msec)} = (n \text{ Echantillons} \times 0,25) + 10$$

Toutes les valeurs correspondant à l'échantillonnage sont stockées dans un tableau. Le nombre d'échantillons possibles par mesure est limité par la taille du tableau. Le microcontrôleur ne gère pas les tableaux de taille supérieure à 800 nombres. Dans le cas de

l'acquisition de 800 échantillons, la durée maximale de la mesure est de 210 msec. La LED est ensuite éteinte, puis la moyenne et l'écart type du contenu du tableau sont calculés. La diode suivante est allumée 130 msec après que la précédente ait été éteinte. Puis le protocole d'acquisition du PM reprend avec cette nouvelle diode. Une fois que les quatre diodes ont été allumées puis éteintes, les données sont transmises à l'ordinateur pour l'affichage d'un point pour chacun des plots. Les diodes restent éteintes jusqu'à la fin de la période qui est de 6 sec au minimum ce qui reste compatible avec les temps de réponse demandés au capteur. Le cycle suivant démarre ensuite pour une nouvelle période. L'opérateur peut modifier le nombre d'échantillons du photomultiplicateur, qui agit sur la durée d'éclairement des diodes, ainsi que sur la période qui correspond au temps entre deux éclairagements d'une même diode.

2.2.1 LED utilisées pour l'excitation

Le choix de LED pour l'excitation de nos fluorophores repose sur plusieurs aspects. Malgré leur faible densité de puissance comparée à celle des lasers ou lampe à arc, les LED présentent un plus faible encombrement qui facilite le multiplexage mais également une bien meilleure stabilité temporelle du flux lumineux. Il est à noter que les fortes densités de puissance pourraient, dans certaines conditions, être préjudiciables à la stabilité des fluorophores utilisés (photolyse, ou photooxydation).

Les LED fonctionnent sur le principe de l'électroluminescence, contrairement aux sources à incandescence. Afin de limiter le problème de la divergence du faisceau d'excitation, l'équipe du CEA LETI a utilisé des microbilles qui permettent de garantir un faisceau confiné en sortie. Pour cela une première microbille est intercalée entre la diode et le filtre d'excitation pour collecter un maximum de lumière puis une seconde en sortie du filtre pour transmettre et focaliser au mieux la lumière excitatrice sur la lame de verre.

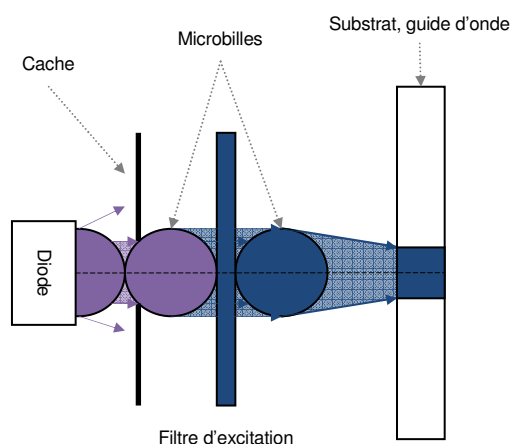


Figure 174 : Structure du plot d'excitation

Cette solution, peu coûteuse et simple à mettre en œuvre a permis au CEA LETI de concevoir le bloc optique correspondant à nos attentes en intégrant un filtre particulier.

La longueur d'onde d'émission maximale des LED filtrées est de 370 nm. Les intensités d'émission des LED varient d'un plot à l'autre parce que les quatre diodes ne sont pas *appariées* c'est-à-dire qu'elles ne sont pas tout à fait identiques à cause de leur conception artisanale. De plus, pour un matériau déposé de façon homogène sur les quatre plots, les plots les plus éloignés du détecteur donnent une plus faible intensité lumineuse mesurée par le détecteur que les plots les plus proches. En effet, dans le guide d'onde, la lumière issue des plots les plus éloignés du PM devra effectuer plus de réflexions et aura par conséquent plus de pertes que la lumière issue des plots les plus proches du PM. Par conséquent, lors du traitement des données, nous devons travailler plot par plot pour nous affranchir des différences d'intensité lumineuse.

2.2.2 Filtre en excitation

Il existe deux types d'utilisation des filtres interférentiels. En excitation, le filtre d'excitation est utilisé pour filtrer la lumière qui sert à exciter les fluorophores afin, d'une part de protéger les fluorophores d'une irradiation trop énergétique, et d'autre part pour éliminer les longueurs d'onde trop faiblement énergétiques qui pourraient ensuite s'ajouter à l'émission de fluorescence et qui perturberaient les mesures du PM. Le filtre d'excitation possède une bande passante de 300 nm à 380 nm.

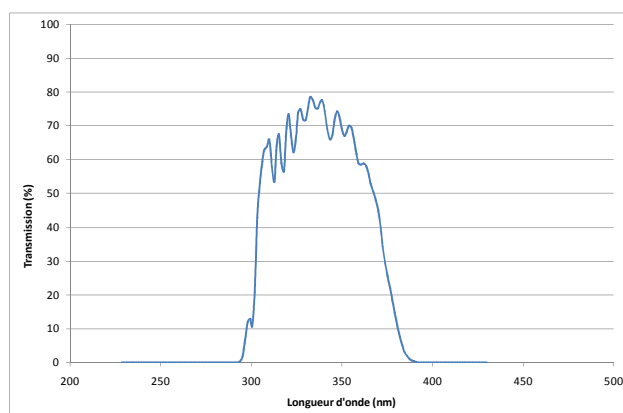


Figure 175 : Spectre en transmission du filtre d'excitation

2.2.3 Filtre en émission

En émission, le filtre d'émission filtre la lumière arrivant au détecteur. Il arrête toute la lumière d'excitation, et ne laisse passer que la lumière issue de la fluorescence des plots. L'utilisation de tels filtres nécessite d'utiliser des fluorophores présentant un déplacement de Stokes important car sinon une partie de l'information de fluorescence risquerait d'être absorbée par le filtre. Il existe deux filtres passe haut en émission avec un seuil à 420 nm afin de filtrer au maximum l'intensité de la lumière excitatrice qui arrive sur le détecteur.

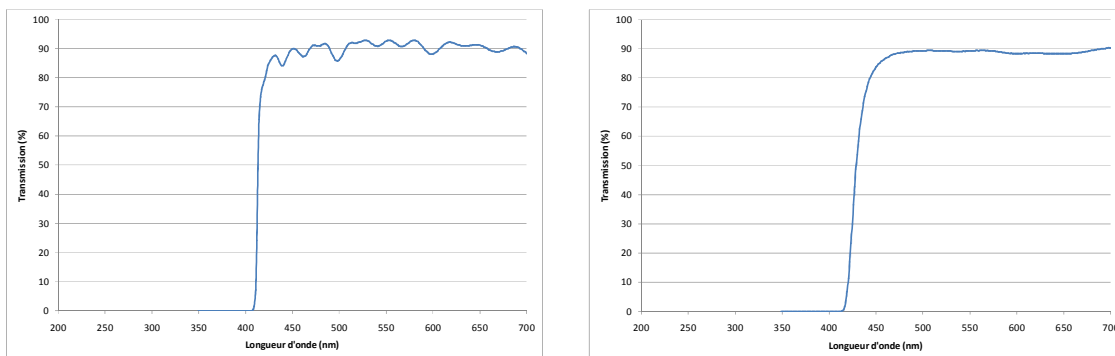


Figure 176 : Spectres en transmission des deux filtres d'émission

2.2.4 Principe du photomultiplicateur (PM)

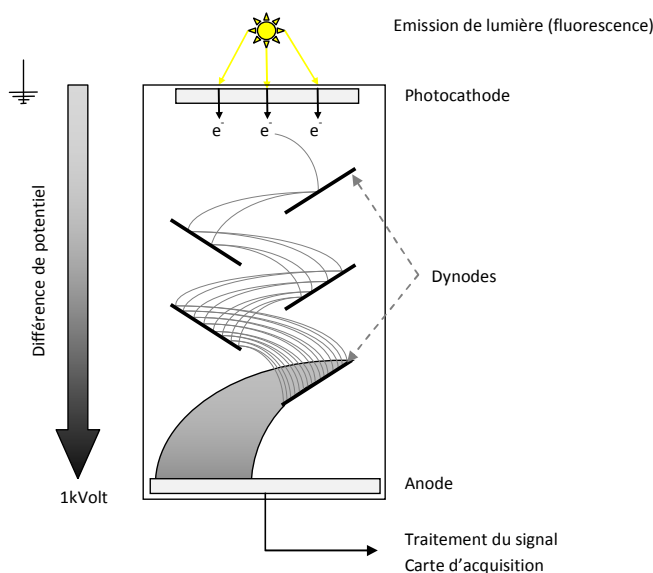


Figure 177 : Principe de fonctionnement d'un photomultiplicateur

Un photomultiplicateur est constitué d'une photocathode, de dynodes et d'une anode. Lorsque les photons heurtent la photocathode, celle-ci émet des électrons par effet photoélectrique. Le nombre de photons émis est alors proportionnel au nombre de photons incidents et au rendement quantique du tube. Ces électrons sont ensuite accélérés de la photocathode vers la première dynode du fait de l'application d'un champ électrique d'une centaine de volts entre elles. Lorsque l'électron heurte la dynode à grande vitesse, son énergie cinétique est suffisante pour lui arracher plusieurs électrons. Ces électrons vont à leur tour être accélérés vers la dynode suivante, où ils arracheront chacun plusieurs électrons. Les photoélectrons originaux sont multipliés par émission secondaire d'électrons à travers les 9 dynodes puis collectés finalement par l'anode pour créer une impulsion de sortie amplifiée.

Le PM est aujourd'hui le détecteur le plus sensible à la lumière. Il permet de mesurer les faibles puissances de la fluorescence. Les photodiodes ont des rendements quantiques bien meilleurs que ceux des PM, mais en revanche, les PM permettent de fortement amplifier le signal lumineux. Par conséquent, bien que les PM soient plus volumineux et consomment plus d'énergie que les photodiodes, leur utilisation permet d'avoir un très bon rapport signal sur bruit tout en ne nécessitant pas une électronique complexe.

2.2.5 Cellule et lame de verre – guide d'onde

La cellule, où les traces de nitroaromatiques présents dans le flux gazeux peuvent interagir avec le matériau sensible, a été optimisée par le LETI pour répondre à plusieurs critères. Cette chambre de détection permet de faire circuler le fluide au dessus des plots de réaction tout en présentant un faible encombrement, en étant robuste pour une utilisation hors du laboratoire, c'est-à-dire être étanche, avoir un débit constant et être simple d'utilisation. De plus, le faible volume de la cellule permet un gain de temps au niveau de la réponse du capteur lorsque l'inhibiteur est présent. En effet, la stabilisation dynamique de la concentration en nitroaromatique dans la cellule est rapide puisque la dilution du flux dans le volume de la cellule est faible.

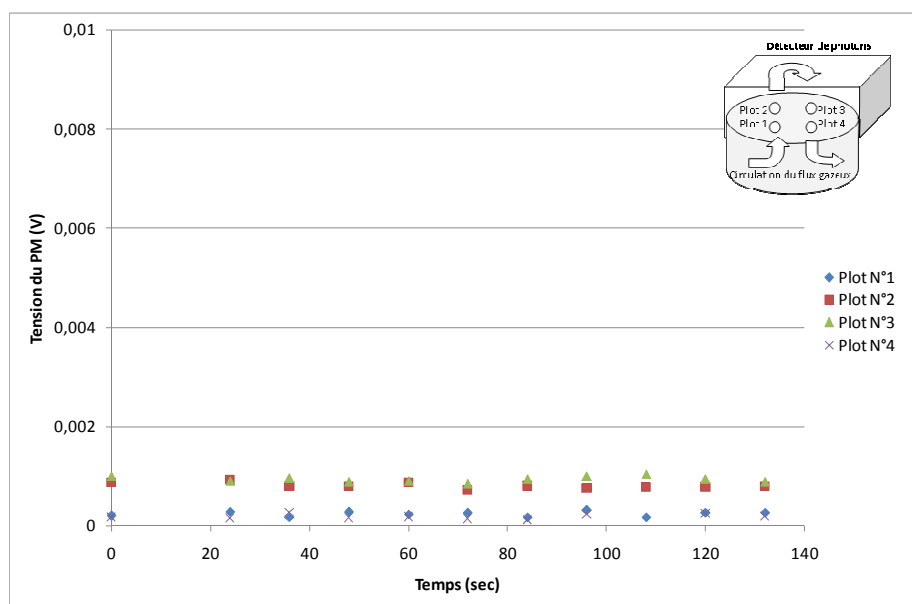


Figure 178 : Signal récupéré en sortie du PM pour une lame vierge

Une lame porte objet de microscopie est utilisée comme substrat et guide d'onde (Lame standard Bioblock). La chambre de réaction est fermée hermétiquement par un joint en silicone sur la face de la lame où se trouve le matériau sensible, une entrée et une sortie de flux permettent de connecter cette chambre à nos bancs de dilution de gaz. L'excitation du matériau sensible est effectuée par la face inférieure de la lame qui sert de guide d'onde pour diriger l'émission de fluorescence jusqu'au PM.

Le signal récupéré au PM lorsqu'il n'y a pas de dépôt sur le substrat est inférieur à 0,001 V pour un gain de 0,4 V (Figure 178) alors qu'habituellement nous travaillons avec des signaux de tension de sortie du PM compris entre 1 et 10V. Nous avons également un très bon rapport signal sur bruit avec ce système.

2.3 Caractéristiques d'émission de fluorescence des matériaux

2.3.1 Gain du photomultiplicateur

Lors de la conception de ce prototype, le CEA LETI a montré que la réponse du photomultiplicateur était linéaire avec l'éclairement et cela pour différentes tensions de gain. Lorsque nous prenons la pente des droites de la tension de sortie du PM en fonction de l'éclairement et que nous les traçons selon les valeurs de gain, il apparaît clairement une relation exponentielle. Par conséquent, afin de ne pas endommager le photomultiplicateur, la valeur du gain sera augmentée progressivement par incréments en vérifiant que la tension de sortie résultante ne dépasse jamais 10V. Le gain est variable de 0,3 à 1V.

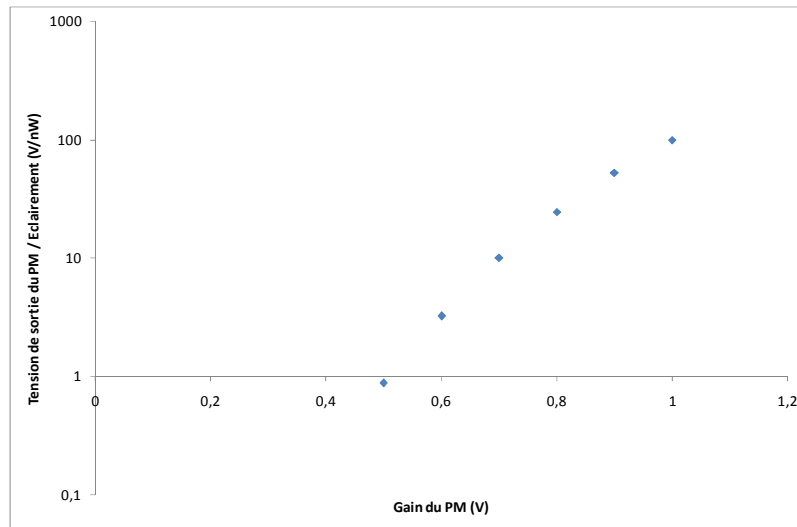


Figure 179 : Tension de sortie du PM rapporté à l'éclairement pour différentes valeurs de gain (Données CEA LETI)¹

La relation suivante fournie par les concepteurs du prototype au LETI, permet de connaître le nombre de photons détectés en fonction de la tension de sortie du PM et de sa tension de gain :

$$N_{photo \text{ évènements}} = 40 \times V_{gain}^{-7} \times V_{sortie}$$

avec $N_{photo \text{ évènements}}$ le nombre de photoévènements c'est-à-dire le nombre de photons venant heurter la photocathode, V_{gain} la tension de commande de gain (en V) qui est comprise entre 0,3 et 1V dans notre cas et V_{sortie} la tension de sortie du PM (en V) qui est comprise entre 0 et 10V.

Nous préférons exprimer l'intensité de fluorescence selon la tension de sortie du PM qui apparaît sur une échelle de 0 à 10V et qui nous permet expérimentalement de savoir si l'intensité de lumière reçue par le PM peut être nuisible à son bon fonctionnement.

2.3.2 Mesure de l'intensité de fluorescence d'un matériau sensible

Nous avons ensuite vérifié que ce prototype pouvait enregistrer une intensité de fluorescence d'un de nos composés déposés en couche mince sous irradiation. Le polymère acétal diastéréoisomériquement pur (**45**) que nous avons décrit lors du chapitre précédent, présente les spectres d'absorption et d'émission de fluorescence suivants :

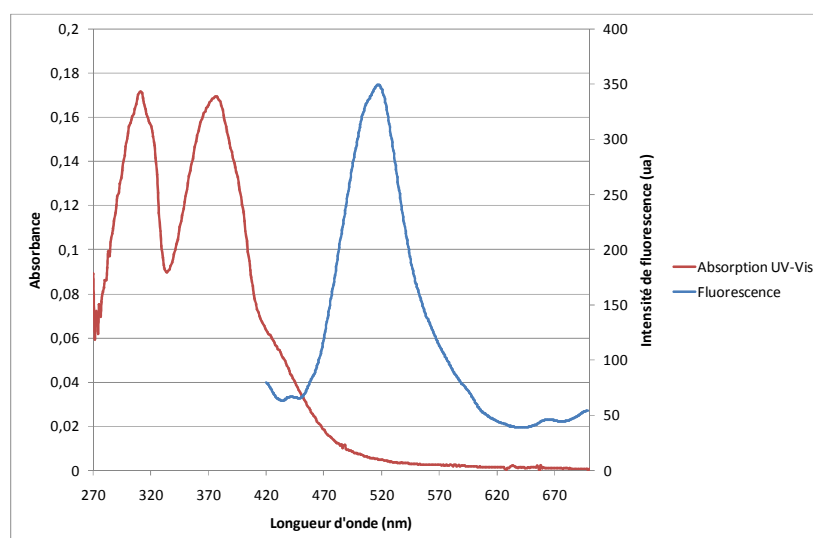


Figure 180 : Spectres d'absorption de lumière et d'émission de fluorescence du polymère acétal diastéréoisomériquement pur (**45**) en couche mince sur une lame de verre. Le spectre d'émission de fluorescence est obtenu en excitant à 376 nm (longueur d'onde d'absorption maximale).

Le composé polyacétal diastéréoisomériquement pur (**45**) déposé en couche mince par enduction centrifuge^a présente une longueur d'onde d'absorption maximale à 376 nm et lorsqu'il est excité à cette longueur d'onde il émet un rayonnement de fluorescence dont le maximum apparaît à 515 nm. Les filtres utilisés dans le prototype sont parfaitement adaptés aux bandes d'absorption et d'émission de ce composé.

Ce composé présente une intensité de fluorescence stable au cours du temps lorsque nous l'étudions avec le fluorimètre Perkin Elmer au laboratoire AM₂N de Montpellier en effectuant une acquisition toutes les 20 secondes (intégration du signal par le PM pendant une seconde) pendant 10 minutes (Figure 181).

^a Les différentes méthodes de dépôts et leurs caractéristiques sont présentées en Annexe D

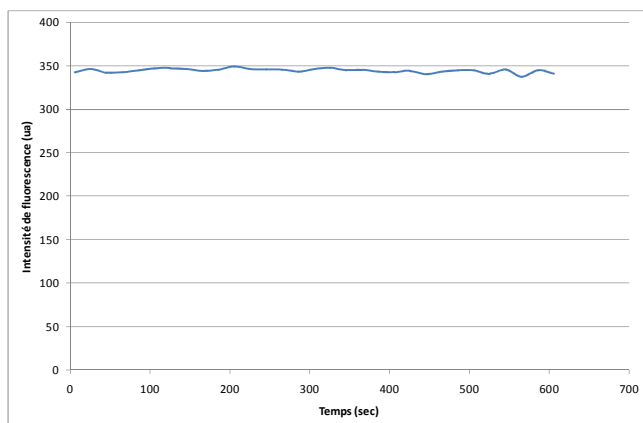


Figure 181 : Intensité de fluorescence du polymère acétal diastéréoisomériquement pur (45) en couche mince sur une lame de verre enregistrée au cours du temps en excitant à 376nm et en enregistrant l'émission de fluorescence à 515 nm sur le fluorimètre Perkin Elmer.

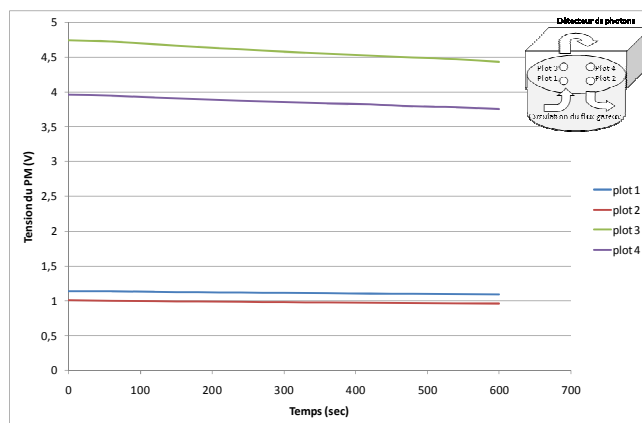


Figure 182 : Intensité de fluorescence du polymère acétal diastéréoisomériquement pur (45) en couche mince sur une lame de verre enregistrée au cours du temps sur le prototype (220 msec d'éclairement continu pour chaque diode ; chaque diode est allumée une fois par minute : durée totale d'éclairement 220 msec)

Lorsque nous étudions ce même matériau avec le prototype, nous suivons l'intensité de fluorescence en fonction du temps. Il apparaît dans la Figure 182 une diminution notable de l'intensité de fluorescence pendant dix minutes sous irradiation en effectuant une acquisition d'un point par plot toutes les minutes (intégration du signal par le PM pendant 210 msec) pendant 10 minutes. Il est possible de penser que l'utilisation d'une lampe pulsée^a limite, dans le cas du fluorimètre, la photodégradation de la couche sensible.

Tableau 41 : Photoblanchiment du matériau sensible sous irradiation

	Diminution de l'intensité de fluorescence sur dix minutes d'exposition - photoblanchiment
Fluorimètre	<1%
Prototype	7%

La photodégradation est particulièrement bien mise en évidence dans La Figure 183. La couche sensible est irradiée dans les mêmes conditions sous air sec à 20L/h pendant 15 heures. Lorsqu'une lame reste dans le prototype pendant plus de 15 heures, le photoblanchiment détruit complètement la couche sensible et la rend inopérante.

^a La lampe à décharge au Xenon utilisée dans le fluorimètre Perkin Elmer LS55 est pulsée, l'impulsion lumineuse dure 8 μ sec (20kW) et la période entre deux impulsions est de 13 msec.

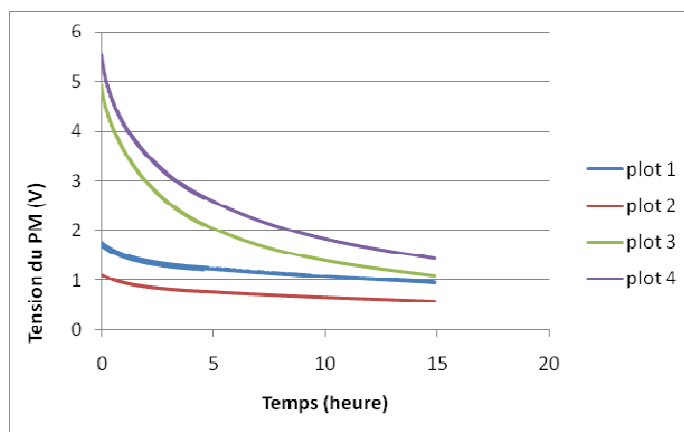
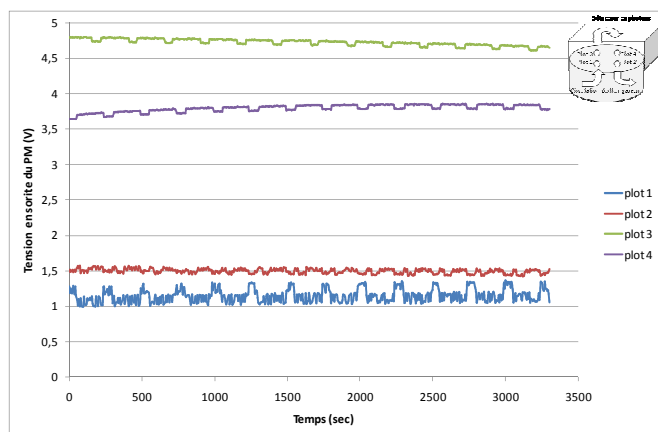


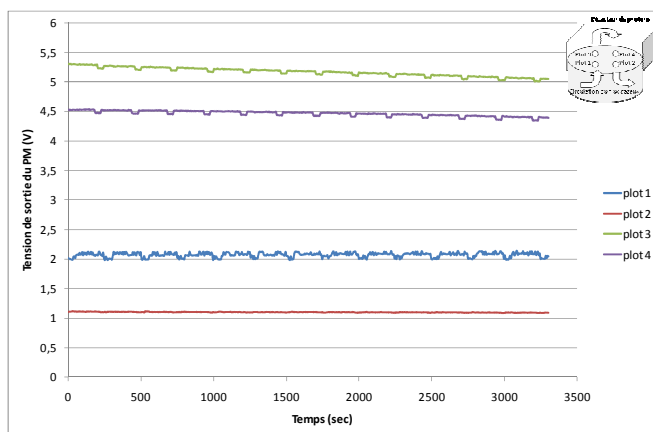
Figure 183 : Irradiation de la lame dans le prototype pendant 15 heures

A notre connaissance, la photodégradation des PPE est très peu décrite. On peut penser que la photodégradation de nos matériaux sensibles soit une photoxydation résultante de l'action de l'oxygène de l'air sur les triples liaisons de nos matériaux lorsqu'ils sont sollicités sous irradiation. La décomposition photoinduite des PPV par l'oxygène singulet est bien connue dans la littérature.^{4,5,6,7,8} Il est très important de pouvoir limiter cette photodégradation pour conserver et utiliser plus longtemps nos matériaux.

Afin de limiter la photodégradation de la couche sensible, plusieurs solutions s'offrent à nous. Nous pouvons tenter de limiter la durée des impulsions d'excitation ainsi que la durée d'exposition totale du matériau sensible à l'irradiation. Il est possible de paramétrer le prototype pour limiter la durée totale d'éclairement du film sensible. La Figure 184 présente l'intensité de fluorescence d'un film de polyacétal diastéréoisomériquement pur (45) avec deux paramétrages différents permettant de faire varier la durée d'éclairement.



a) Chaque diode reste éclairée pendant 32,5 msec (50 échantillons acquis par le PM) et est allumée 10 fois par minute. La durée totale d'éclairement pour chaque plot est de 325 msec



b) Chaque diode reste éclairée pendant 45 msec (100 échantillons acquis par le PM) et est allumée 10 fois par minute. La durée totale d'éclairement pour chaque plot est de 450 msec

Figure 184 : Intensité de fluorescence du polymère acétal diastéréoisomériquement pur (45) en couche mince sur une lame de verre enregistrée au cours du temps sur le prototype avec différents paramétrages

D'après l'étude de la Figure 182 et de la Figure 184, il apparaît que la durée totale d'éclairement ne joue pas sur la photodégradation des fluorophores. En revanche, la durée pendant laquelle la diode reste allumée occupe un rôle majeur. En effet, lorsque le plot 1 est éclairé en continu 220 msec une seule fois par minute la diminution de l'intensité est de 17 % sur 3000 secondes d'étude (Tableau 42). Lorsqu'il est éclairé en continu 45 msec dix fois par minutes, la diminution est de 5,3% et lorsqu'il est éclairé 32,5 msec dix fois par minutes, la diminution est de 2,5%.

Tableau 42 : Valeurs des réglages du prototype et photodégradation de la couche sensible

	Figure 182	Figure 184 b	Figure 184 a
Durée de l'éclairage continu (impulsion)	220 msec	45 msec	32,5 msec
Période entre deux impulsions	1 min	6 sec	6 sec
Diminution de l'intensité de la fluorescence sur 3000 sec (photodégradation)	17%	5,3%	2,5 %

Il apparaît donc clairement que diminuer la durée d'éclairement continu est important, la répétition du nombre de cycle d'éclairement n'étant pas néfaste. L'inconvénient de diminuer fortement la durée d'éclairement continu des plots est que le nombre d'échantillons acquis par le PM diminue fortement (pour 32,5 msec d'éclairement le PM récupère 50 valeurs tandis que pour 220 ms il récupère 800 valeurs). En conséquence, la précision de la mesure est diminuée, ce qui crée des perturbations dans le signal en sortie du PM. De plus, une perturbation de fréquence fixe correspondant à 40 cycles d'éclairement produit des oscillations sur le signal de sortie du PM. Cette perturbation est d'autant plus importante que la durée d'éclairement continue est courte. Il convient donc de choisir un compromis entre photodégradation et signal bruité. Nous avons choisi pour la suite de l'étude sur le prototype de travailler avec 150 échantillons pour le PM (éclairement continu de 57,5 msec) et une période de 0,1 minute qui correspond à l'éclairement de chaque diode dix fois par minute.

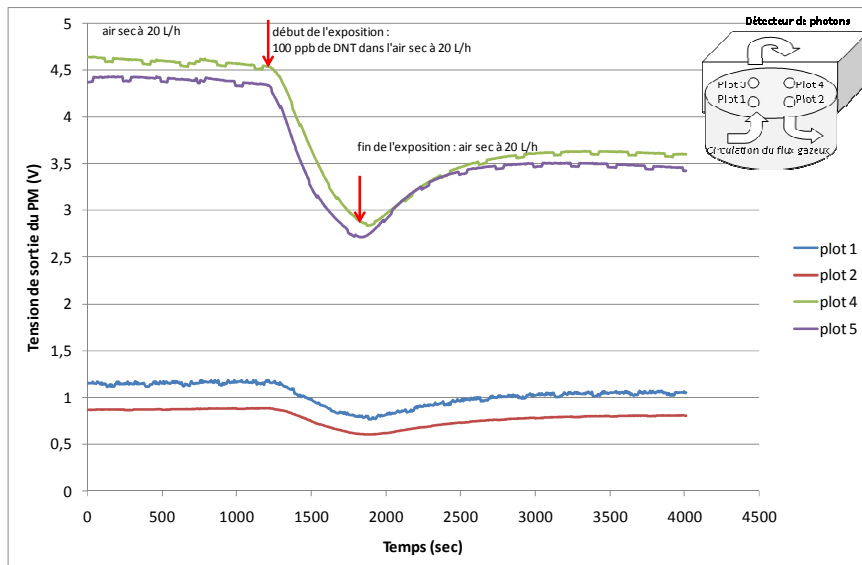
La méthode de choix consiste à utiliser une excitation pulsée à une fréquence inférieure à la milliseconde^a. Cependant, cette méthode n'est pas actuellement intégrable au dispositif. Au cours des prochaines versions optimisées du prototype, il sera possible d'intégrer des diodes pulsées. Cette méthode revêt deux intérêts majeurs. Principalement, elle permet de réduire notablement le photoblanchiment en permettant aux molécules de se relaxer entre deux irradiations. En outre, elle permettrait un filtrage des composantes parasites du signal (détection synchrone) dont nous parlerons dans la partie traitement du signal. Il est également possible de réduire la densité de puissance en élargissant le spot d'éclairement. Afin d'obtenir le même niveau de signal de fluorescence, il est nécessaire de développer un plot de plus grande surface. Ainsi le signal résultant ne devrait pas être trop perturbé car la densité

^a Nous utilisons à Montpellier au laboratoire AM₂N un fluorimètre Perkin Elmer muni d'une lampe pulsée au xénon dont la largeur à mi-hauteur du pulse est inférieure à 10 µs et nous limitons ainsi de façon très significative le photoblanchiment des fluorophores

surfacique d'éclairement diminuerait mais la surface irradiée augmenterait. Comme chaque molécule absorbe moins de photons par unité de temps, le blanchiment intervient plus tardivement. Une dernière méthode consisterait à réduire significativement la puissance d'excitation en agissant sur le régime d'alimentation électrique des diodes et d'augmenter le gain du PM au maximum pour récupérer un signal électrique de sortie important.

2.3.3 Inhibition de fluorescence d'un film sensible lors d'une exposition au DNT

Après avoir vérifié que la fluorescence de nos matériaux sensibles était observable sur le prototype et après avoir réglé les différents paramètres, nous avons étudié l'influence de vapeurs de DNT sur l'émission de fluorescence. Nous avons dans le cadre du chapitre 3 que les vapeurs de DNT inhibaient la fluorescence de nos matériaux sensibles. Nous allons maintenant vérifier que le prototype développé permet d'enregistrer cette inhibition de fluorescence. Nous avons exposé une lame revêtue de polyacétal diastéréoisomériquement pur (45) à un débit de 20 L/h d'air sec puis à un flux d'air chargé à 100 ppb^v en DNT et enfin à nouveau à de l'air sec (Figure 185).



Chute de l'intensité de fluorescence pour 10 min d'exposition au DNT

Plot 1	30%
Plot 2	30%
Plot 3	34%
Plot 4	37%

Figure 185 : Suivi de l'inhibition de fluorescence d'une couche mince de polyacétal diastéréoisomériquement pur (45) sous air sec, puis 100 ppb^v de DNT et enfin air sec à un débit de 20 L/h. Les réglages du prototype sont les suivants : période de 0,1 minute ; 150 échantillons pour le PM ; Gain=0,36.

Nous calculons ces valeurs d'inhibition de fluorescence en effectuant le rapport de la perte d'intensité sur l'intensité avant exposition comme suit :

$$\% d'inhibition = \frac{I_0 - I_{\text{après exposition de 10 minute}}}{I_0} \times 100$$

Nous observons une nette diminution de la tension de sortie du PM qui traduit l'inhibition de fluorescence du matériau sensible par les vapeurs de DNT. Cette expérience permet de bien mettre en évidence qu'une exposition de 100 ppb^v de DNT pendant dix minutes conduit à une inhibition de 30 à 37% du signal selon les plots suivis.

Le prototype développé permet donc de bien suivre l'inhibition de fluorescence de nos matériaux sensibles vis-à-vis de traces de DNT. La réversibilité n'est pas totale même 30 minutes après la fin de l'exposition au DNT en maintenant un flux de 20 L/h d'air sec, cette propriété n'étant pas la plus importante pour notre application capteur.

Nous allons donc maintenant étudier sur le prototype l'influence de l'épaisseur de la couche sensible sur la diminution d'intensité de fluorescence induite par les vapeurs de DNT.

2.3.4 Etude de l'influence de l'épaisseur du dépôt sur la sensibilité du film aux vapeurs de DNT

Nous évaluons ici le rôle de l'épaisseur de la couche sensible sur les performances du capteur. L'estimation d'une épaisseur à partir d'une absorbance est plus rapide et aisée qu'en faisant appel à la profilométrie ou à l'AFM.⁹ Nous avons donc établi une correspondance entre l'épaisseur du film mesurée par AFM et par profilométrie et son absorbance mesurée à l'aide d'un spectromètre d'absorbance UV-Vis.

La mesure d'épaisseur des dépôts sensibles sur lame de verre a été effectuée après avoir rayé le dépôt avec une pointe métallique^a afin de créer une marche. La mesure de cette hauteur de marche est effectuée par profilométrie si elle est supérieure à 50 nm car la limite de résolution du profilomètre^b est de 20 nm environ. Pour les dépôts plus fins, les mesures sont effectuées par AFM^c.

Lorsque l'on utilise des solutions de plus en plus diluées pour faire des dépôts plus fins par enduction centrifuge, il apparaît que l'épaisseur maximale de la couche ne varie pas, mais qu'en revanche, de plus en plus de trous sans matière apparaissent (Figure 186). La quantité de matière déposée diminue mais l'épaisseur maximale des îlots de matière ne varie quasiment pas (30 nm), il est donc nécessaire d'effectuer une mesure de l'épaisseur médiane tenant compte des trous. Nous avons donc calculé une épaisseur médiane, qui correspond à une couche équivalente continue, pour les dépôts présentant des trous et dont l'épaisseur des îlots est inférieure à 50 nm.

^a La rayure est effectuée sans appuyer sur le verre pour ne pas le rayer.

^b Le profilomètre utilisé au CEA Le Ripault est le Dektak 8 Stylus Profiler de chez Veeco.

^c Les mesures AFM ont été effectuées par le laboratoire de microscopie de l'Université Montpellier 2 sur un instrument Dimension 3100 de Veeco Instruments en mode *tapping* et en utilisant une pointe AFM de 5 nm de largeur.

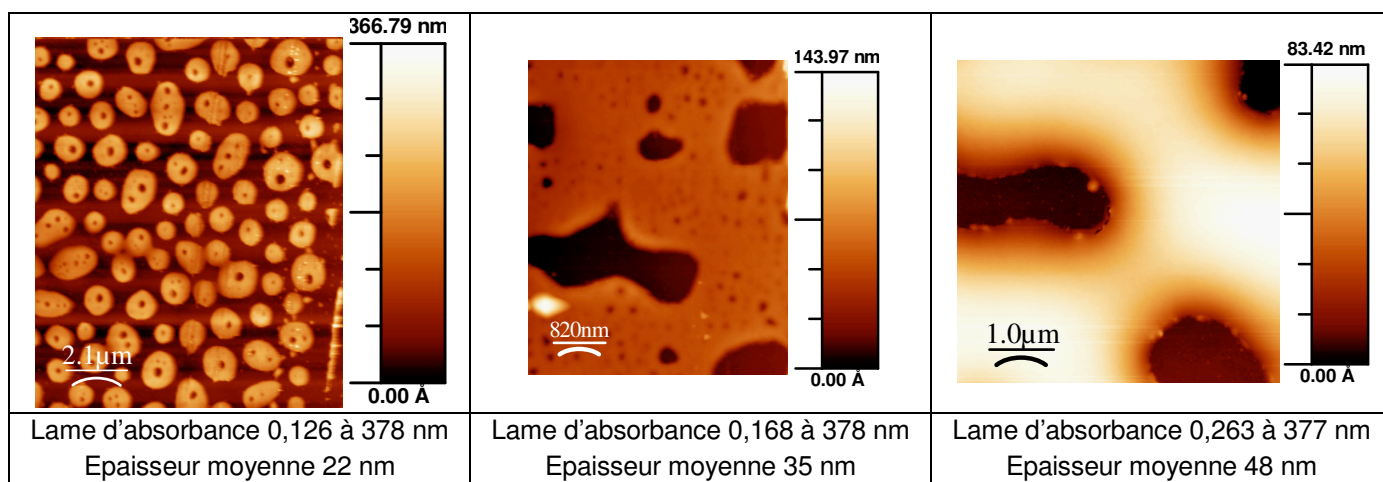


Figure 186 : Images AFM de dépôts les plus fins de polyacétal (45) déposés par enduction centrifuge sur lame de verre

Nous avons tracé dans la Figure 187 l'épaisseur du dépôt, mesurée par AFM ou profilométrie, en fonction de l'absorbance de ces mêmes dépôts à 378 nm. Il apparaît que l'absorbance au maximum d'absorption augmente bien avec l'épaisseur. En revanche, les points ne sont pas parfaitement alignés probablement à cause des hétérogénéités de surface, des trous dans le dépôt et de l'imprécision de la mesure d'épaisseur par profilométrie. L'absorbance de la lame de verre nue est de 0,04 à 378 nm, c'est pour cela qu'un point apparaît à une épaisseur nulle.

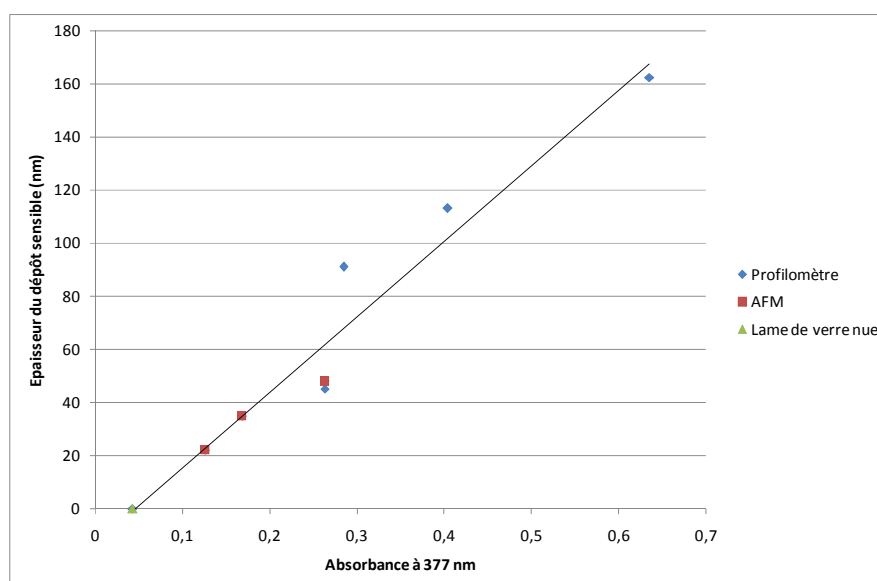


Figure 187 : Corrélation absorbance / épaisseur du polyacétal (45) déposé par enduction centrifuge en couche mince sur une lame de verre

Pour la suite, nous nous contenterons de mesurer l'absorbance des films pour estimer la mesure de l'épaisseur.

Nous avons effectué plusieurs dépôts de polyacétal diastéréoisomériquement pur (45) de différentes épaisseurs, l'absorbance de chacun des dépôts a été mesurée à l'aide d'un spectromètre d'absorption UV-Vis avant d'étudier leur inhibition de fluorescence sous

exposition à 100 ppb^v de DNT à 20 L/h pendant 10 minutes.^a Nous avons reporté dans la Figure 188 chacun des tests effectués en ne considérant qu'un seul et même plot sur les 4 du prototype.

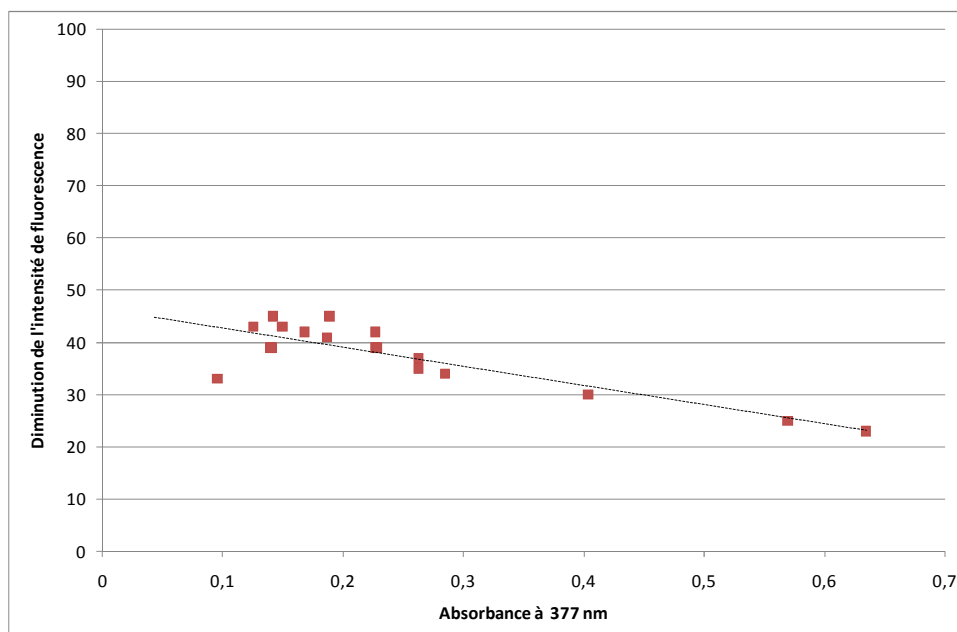


Figure 188 : Diminution de l'intensité de fluorescence (%) sous exposition à 100 ppb^v de DNT à 20 L/h pendant dix minutes en fonction de l'absorbance de dépôts de polyacétal (45) d'épaisseurs variables (les mesures relevées correspondent à un seul et même plot du prototype).

Il apparaît que les inhibitions maximales (supérieures à 40%) apparaissent entre 0,13 et 0,23 en absorbance à 377 nm. Pour un film de polyacétal (45), une absorbance de 0,2 correspond à 40 nm d'épaisseur. L'inhibition d'une telle couche mince est supérieure à 40% lors d'exposition à 100 ppb^v de DNT à 20 L/h pendant dix minutes. Cette étude, étant lourde à mettre en œuvre et nécessitant de longues et nombreuses expériences, n'a été réalisée que le polyacétal diastéréoisomériquement pur (45). L'optimum de sensibilité des autres matériaux ne se situe pas nécessairement aux mêmes valeurs d'absorbance, mais nous travaillerons par la suite avec des absorbances de 0,2 pour tous les matériaux.

Swager *et al.* décrivent des inhibitions spectaculaires de l'ordre de 90 % en moins d'une minute pour des dépôts de 2,5 nm de polypentiptycène (Figure 31) exposés à des vapeurs de DNT.¹⁰ De telles épaisseurs correspondent à des dépôts quasiment monomoléculaires et sont donc par conséquent extrêmement sensibles aux perturbations extérieures (photodégradation, ...). Dans nos cas d'étude, de telles épaisseurs nécessiteraient de pousser le gain du PM au maximum au risque d'augmenter le bruit de fond. Nous n'avons pas pu tester avec nos matériaux et sur notre dispositif de telles épaisseurs.

^a Le protocole expérimental est toujours le même balayage de l'échantillon par de l'air sec à 20 L/h pendant 10 minutes puis 10 minutes d'air sec à 20 L/h à 100 ppb^v de DNT et enfin 40 minutes d'air sec à 20 L/h.

Le fait que l'inhibition de fluorescence diminue lorsque l'épaisseur des dépôts augmente apparaît normal lorsque l'on considère la proportion de fluorophores accessibles au DNT par rapport à l'épaisseur globale du dépôt (Figure 189).

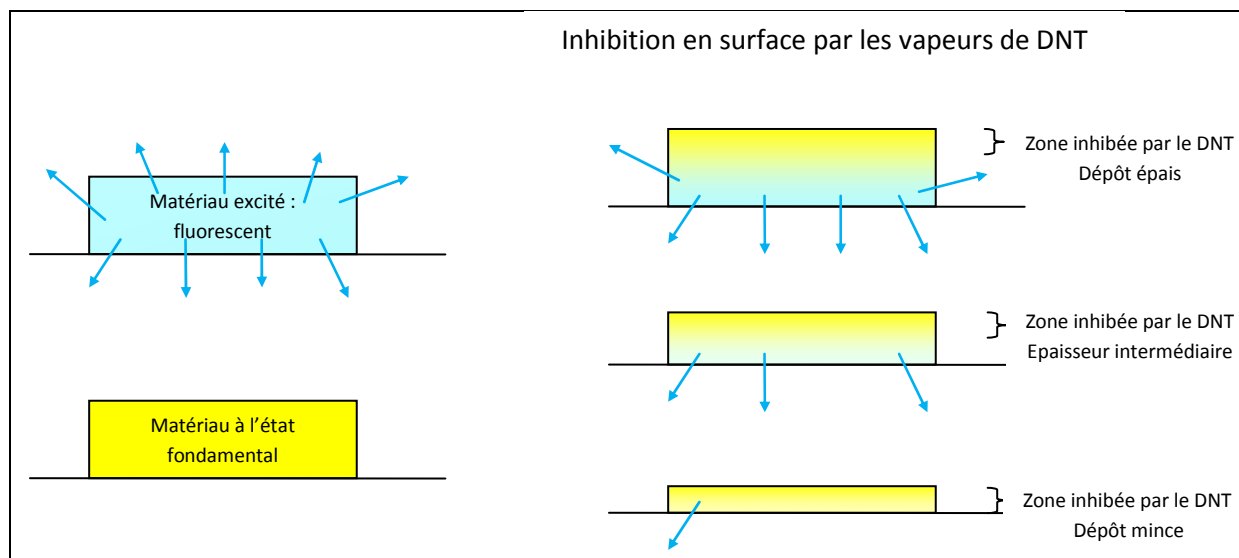


Figure 189 : Représentation schématique de l'influence de l'épaisseur du dépôt sur l'inhibition de fluorescence

Pour de faibles épaisseurs de polymère, le DNT a le temps de diffuser dans la totalité de la couche : l'inhibition est maximale. Pour de plus grandes épaisseurs, le DNT n'a pas le temps de diffuser dans la totalité de la couche, une partie de celle-ci n'est pas inhibée, l'inhibition de la couche est donc partielle et donc moins importante que pour de faibles épaisseurs.

2.3.5 Comparaison lame verre et lame quartz

Le verre absorbe partiellement les radiations, principalement dans l'UV. Par conséquent, comme les lames porte-objet utilisées comme substrat et guide d'onde sont en verre, il est possible qu'il y ait une part d'absorption de la lumière (le trajet optique pour l'excitatrice est de 1 mm ; pour l'émission sans tenir compte des réflexions successives, il est d'au moins de 4 cm) dans le guide d'onde. Il est intéressant de vérifier la différence de comportement entre un substrat en verre et un substrat en quartz complètement transparent.

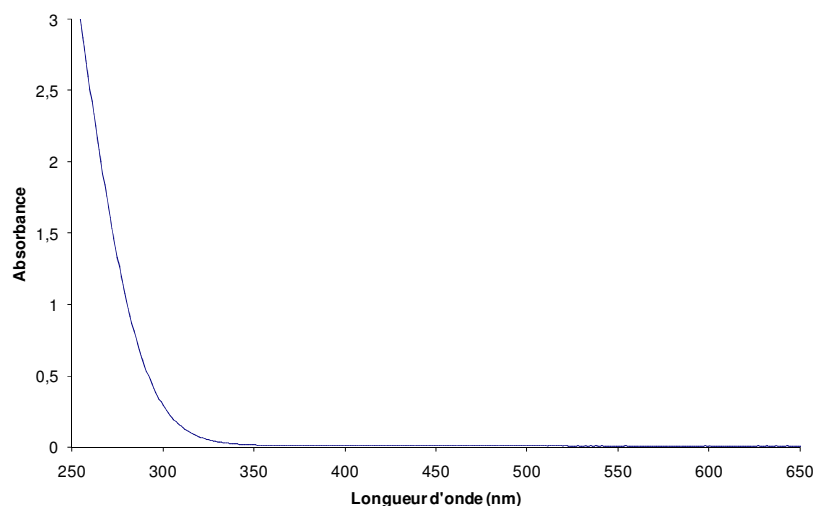


Figure 190 : Spectre d'absorption UV-Visible d'une lame vierge en verre

Nous avons vérifié que le substrat en borosilicate (lame porte-objet en verre utilisée en microscopie) absorbe complètement les radiations de longueur d'onde inférieure à 290 nm et partiellement entre 290 et 350 nm (Figure 190). Nous comparerons ces lames en verre à quelques lames en quartz qui sont complètement transparentes jusqu'à 200 nm. L'absorbance mesurée à 378 nm pour une lame de quartz vierge est nulle, elle est de 0,04 pour une lame de verre.

De façon générale, les dépôts sur lames de verre et de quartz préparés dans les mêmes conditions présentent des absorptions différentes. Les lames de quartz recouvertes du polymère acétal diastéréoisomériquement pur présentent une absorbance à 378 nm toujours plus faible que celles des lames en verre. En moyenne, la variation d'absorbance est de 0,07 pour les différentes lames préparées. La variation d'absorbance des deux substrats vierges ne suffit pas à expliquer cet écart. D'autres paramètres tels que la mouillabilité, la rugosité ainsi que les hétérogénéités de surface peuvent intervenir pour expliquer un dépôt différent se traduisant par une plus faible absorbance sur lame de quartz. Il s'agit des effets de support.

Il apparaît par ailleurs que l'intensité de fluorescence est toujours plus importante, de l'ordre de 20% pour les lames de quartz par rapport à leurs homologues en verre. Nous n'observons cependant pas de différences nettes en termes de sensibilité entre les matériaux déposés sur des lames de verre ou des lames de quartz pour des absorbances proches. A titre d'exemple, pour une absorbance de 0,25 d'une lame déposée sur verre, la sensibilité à une exposition de 100 ppb^v de DNT à 20 L/h pendant 10 minutes donne une inhibition de 36,6 % sur le plot 4 alors que pour une lame de quartz d'absorbance 0,22, l'inhibition est de 35,8 % sur le même plot.

Comme les lames en quartz n'apportent pas de réel intérêt par rapport aux lames en verre et que leur prix est bien plus élevé, nous n'utiliserons plus que des lames en verre de type lame porte objet utilisées en biologie.

2.3.6 Bilan des réglages du prototype

En conclusion de cette partie, nous pouvons rappeler que la LED équipée de filtres d'excitation fournit une lumière excitatrice centrée à 370 nm, les filtres d'émission en amont du photomultiplicateur ne laissent passer que les longueurs d'onde supérieures à 420 nm. Le gain du PM peut être modifié par l'utilisateur de 0 à 1V en prenant garde à ne jamais dépasser 10V en tension de sortie. Les réglages qui permettent de limiter la photodégradation des fluorophores tout en gardant un signal faiblement bruité sont d'imposer une acquisition par le PM de 150 échantillons (durée d'éclairage continu d'une diode de 57,5 msec) ainsi qu'une période de 0,1 minute (chaque diode sera allumée 10 fois par minute). Nous avons également vu qu'il n'était pas nécessaire d'utiliser des substrats-guide d'onde en quartz et que les lames porte-objet en verre conviennent pour notre application. Le débit de choix pour les flux gazeux est de 20 L/h et les expositions de 10 minutes. L'épaisseur moyenne des dépôts qui permet d'obtenir l'optimum de sensibilité au DNT est d'approximativement 40 nm (épaisseur estimée à partir de l'absorbance) pour le polyacétal diastéréoisomériquement pur.

2.4 Etude des performances de nos matériaux en tant que capteurs pour la détection des nitroaromatiques

Après avoir mis en place les fonctionnalités de base du prototype, nous allons étudier ses potentialités vis-à-vis de la détection de traces de nitroaromatiques.

2.4.1 Etude de la reproductibilité

Afin de garantir une sensibilité réelle et répétable de notre matériau fluorescent vis à vis des vapeurs de DNT, nous avons effectué une série de dix tests dans lesquels nous travaillons dans des conditions identiques. Les dix lames sont recouvertes du matériau polyacétal diastéréoisomériquement pur (**45**) avec une absorbance de 0,2 à 377nm. La solution mère du polymère dans le THF est la même, les réglages du dispositif de dépôt à la tournette (*spin-coater*) restent identiques (vitesse de rotation à 600 tr/min pendant 1 min)^a. Les dix lames sont ensuite étudiées dans le prototype les unes après les autres selon le plan d'expérience suivant :

L'intensité de fluorescence est enregistrée avec les paramètres suivants (Gain du PM=0,34 ; Nbre d'échantillons du PM = 150 ; Période = 0,1 min ; débit d'air = 20L/h) Au cours de l'enregistrement, la lame est balayée par de l'air sec pendant 10 minutes, puis elle est exposée pendant 10 minutes à des vapeurs de DNT à 100 ppb^v, puis elle est ensuite balayée

^a Voir Annexe C

à nouveau pendant 20 minutes avec de l'air sec. La Figure 191 représente l'inhibition observée pour une lame parmi les dix étudiées.

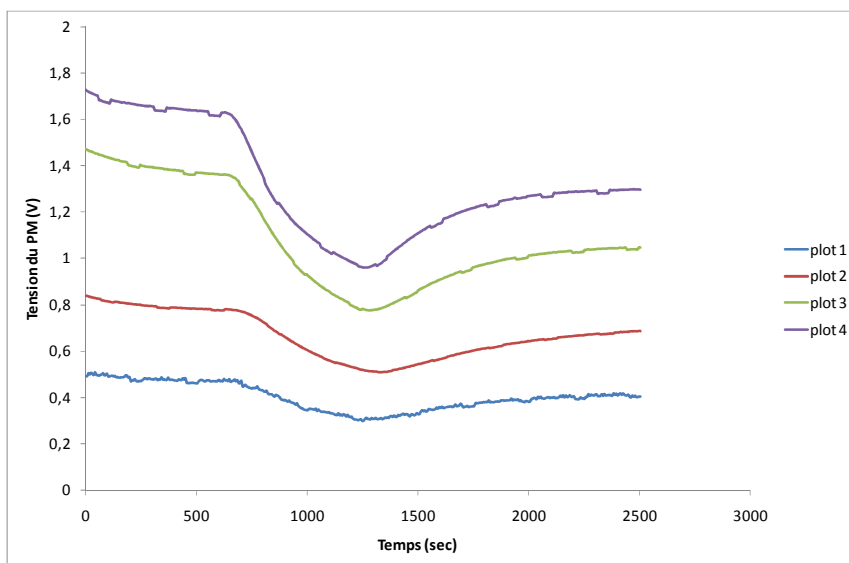


Figure 191 : Inhibition de fluorescence d'une lame de polyacétal (45) d'absorbance 0,2 à 377 nm soumise au traitement suivant : 10 minutes d'air sec à 20 L/h, puis 10 minutes d'air contenant 100 ppb^v de DNT à 20 L/h et enfin 20 minutes d'air sec. (Gain du PM=0,34 ; Nbre d'échantillons = 150 ; Période = 0,1 min)

La sensibilité mesurée plot par plot est très répétable avec un écart-type faible comme l'indique le Tableau 43.

Tableau 43 : Sensibilité des dix lames étudiées du polyacétal diastéréoisomériquement pur plot par plot

	Plot 1	Plot 2	Plot 3	Plot4
Moyenne	32.0	35.3	41.3	39.2
Ecart type	2.9	2.4	2.3	1.9

Lorsque la sensibilité est mesurée globalement (quel que soit le plot), l'écart type est plus grand du fait des différences induites par les différents plots : $36,9 \pm 4,3$ %. Nous pouvons considérer qu'un signal interprétable en terme de sensibilité aux nitroaromatiques doit être supérieur à 5% au minimum.

Afin de nous rapprocher de conditions pratiques de détection hors du laboratoire, nous devons être en mesure de pouvoir utiliser plusieurs fois une même lame pour détecter, car changer de lame à chaque détection pourrait devenir trop coûteux et peu pratique. Par conséquent, nous avons étudié la réponse d'une seule et même lame à plusieurs expositions répétées de DNT à 100 ppb^v dans de l'air sec à 20 L/h. L'intensité de fluorescence est enregistrée avec les paramètres suivants (Gain du PM=0,4 ; Nbre d'échantillons du PM = 150 ; Période = 0,1 min ; débit d'air = 20L/h). Au cours de l'enregistrement, la lame est balayée par

de l'air sec pendant 10 minutes, puis elle est exposée pendant 10 minutes à des vapeurs de DNT à 100 ppb^v, puis elle est ensuite balayée à nouveau pendant 20 minutes avec de l'air sec, puis le cycle reprend pour la seconde exposition et ceci quatre fois. La Figure 192 représente l'inhibition observée pour la lame exposée quatre fois à 100 ppb^v de DNT à 20 L/h.

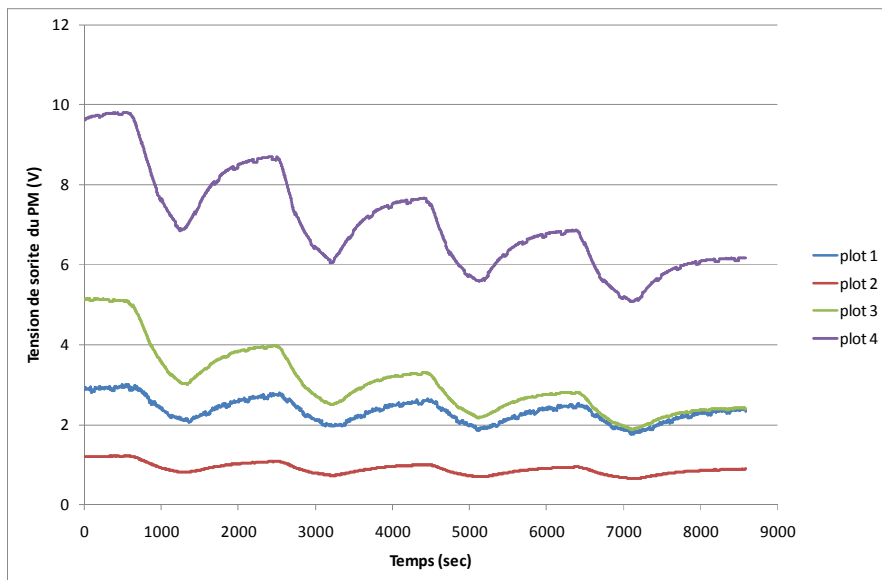


Figure 192 : Inhibition de fluorescence d'une lame de polyacétal (45) d'absorbance 0,2 à 377 nm soumise au traitement suivant : 10 minutes d'air sec à 20 L/h, puis 10 minutes d'air contenant 100 ppb^v de DNT à 20 L/h, puis 20 minutes d'air sec et le cycle reprend quatre fois. (Gain du PM=0,4 ; Nbre d'échantillons = 150 ; Période = 0,1 min)

Les sensibilités plots par plots pour chacune des expositions sont indiquées ci-dessous dans le Tableau 44.

Tableau 44 : Inhibition de fluorescence observée plot par plot lors de quatre expositions à 100 ppb^v de DNT pendant 10 minutes

	1ere exposition	2ème exposition	3ème exposition	4ème exposition
Plot 1	30,2 %	26,3 %	25,0 %	25,1 %
Plot 2	30,6 %	29,6 %	27,3 %	25,5 %
Plot 3	36,6 %	33,2 %	29,3 %	27,4 %
Plot 4	25,4 %	25,3 %	21,7 %	18,9 %

Il apparaît que la sensibilité vis à vis des nitroaromatiques diminue au fur et à mesure des détections successives sur une même lame. Une photodégradation du polymère au cours du temps ne peut être exclue. Mais on peut penser que la diminution de sensibilité est due principalement à la réversibilité non complète de l'adsorption du DNT dans la couche.

2.4.2 Etude des différents matériaux sensibles synthétisés

Les segments conjugués dont nous avons parlé en cours du chapitre 2 ne présentent pas de réel intérêt du point de vue de la détection de nitroaromatique à l'interface couche mince - gaz puisqu'il n'est pas possible de contrôler leur organisation supramoléculaire. Des

cristallites se forment pendant le dépôt et donnent des matériaux avec une très faible porosité et par conséquent des sensibilités faibles aux nitroaromatiques.

En revanche les matériaux polymères dotés d'une structure secondaire décrits au cours du chapitre 3 sont parfaitement adaptés à notre besoin et ce sont eux que nous avons étudiés avec le plus d'attention. Tous les résultats rapportés dans cette partie correspondent aux plots 3 et 4 du prototype car ce sont les deux plots dont l'intensité du signal de sortie du PM est la plus importante.

2.4.2.1 Série polyimine

Nous avons étudié la série polyimine (diastéréoisomériquement pur (**35**), racémique (**37**) et linéaire(**36**)) décrite dans le chapitre 3 sur le prototype. Les trois matériaux ont été déposés par enduction centrifuge à partir de solutions de polymère dans le THF. Les lames étudiées présentent une absorbance proche de 0,2 à la longueur d'onde d'absorption maximale^a et ont été exposées à de l'air sec à 20 L/h pendant dix minutes, puis à de l'air sec contenant 100 ppb^v de DNT à 20 L/h pendant 10 minutes puis enfin à de l'air sec. Nous avons rassemblé dans la Figure 193 les courbes de tension de sortie du PM en fonction du temps correspondant au plot 4 du prototype. Elles ont été normées, à l'origine (t=0), afin que les intensités de fluorescence coïncident pour les trois matériaux avant l'exposition au DNT.

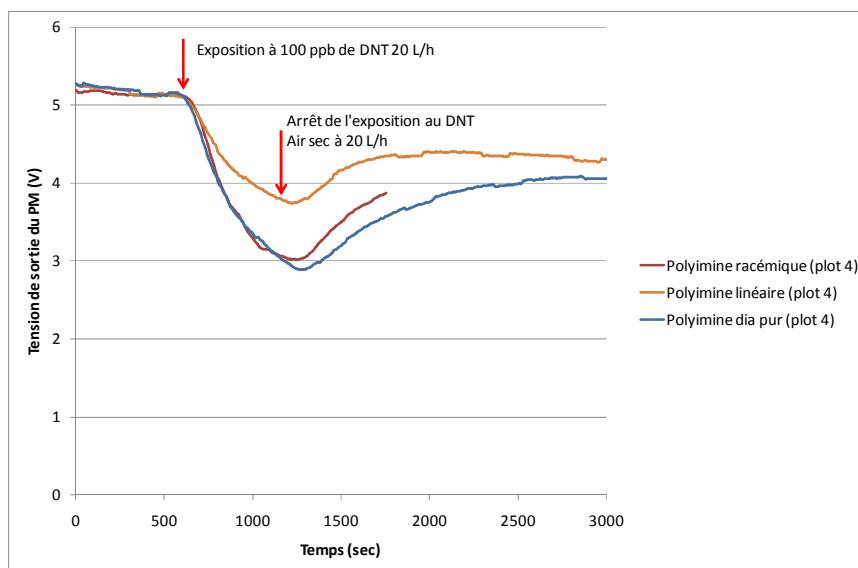


Figure 193 : Suivi de l'inhibition de fluorescence des trois matériaux polyimine exposés à 100 ppb^v de DNT pendant dix minutes à 20 L/h

Il apparaît nettement que le matériau polyimine linéaire (**36**) présente une inhibition plus faible que les deux matériaux présentant une unité chirale (**35**) et (**37**). Cette observation rejoint celle effectuée au cours du chapitre 3 en pression statique de DNT. Les inhibitions mesurées après dix minutes d'exposition à 100 ppb^v de DNT sont de 41% pour le polyimine

^a Polyimine racémique (0,22 à 398 nm) ; Polyimine diastéréoisomériquement pur (0,23 à 401 nm) ; Polyimine linéaire (0,22 à 393 nm)

racémique, 42% pour le polyimine diastéréoisomériquement pur (**35**) et seulement 26% pour le polyimine linéaire (**36**).

Tableau 45 : Inhibition de fluorescence pour les trois matériaux polyimine en couche mince exposés pendant dix minutes à 100 ppb^v de DNT à 20 L/h

polyimine diastéréoisomériquement pur (35)	42%
Polyimine linéaire(36)	26%
polyimine racémique (37)	41%

Ce résultat valide une nouvelle fois les performances du prototype développé.

2.4.2.2 Série polyacétal

Nous avons ensuite étudié la série polyacétal (diastéréoisomériquement pur (**45**), racémique (**44**)) qui présente une synthèse plus simple que celle de la série polyimine. Comme précédemment, les deux matériaux ont été déposés par enduction centrifuge à partir de solutions de polymère dans le THF. Les lames étudiées présentent une absorbance proche de 0,2 à la longueur d'onde d'absorption maximale^a et été exposées à de l'air sec à 20 L/h pendant dix minutes, puis à de l'air sec contenant 100 ppb^v de DNT à 20 L/h pendant 10 minutes puis enfin à de l'air sec. Nous avons rassemblé dans la Figure 194 les courbes de tension de sortie du PM en fonction du temps correspondant au plot 4 du prototype. Elles ont été normées à l'origine (t=0) afin que les intensités de fluorescence coïncident pour les deux matériaux avant l'exposition au DNT.

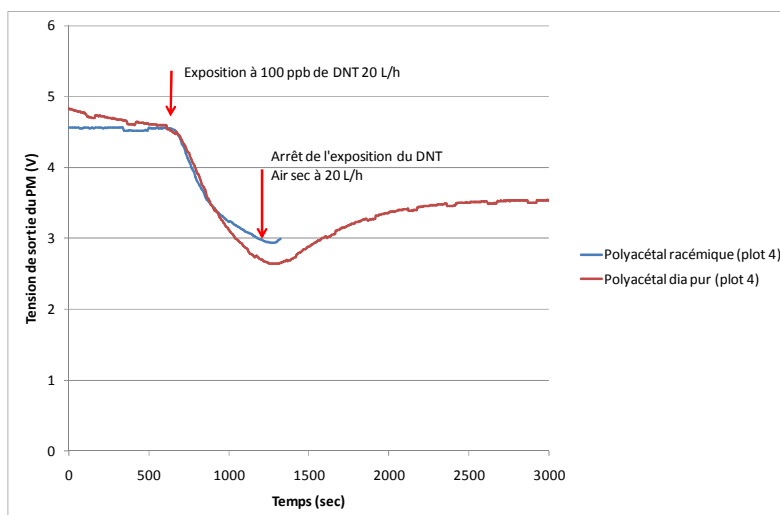


Figure 194 : Suivi de l'inhibition de fluorescence des deux matériaux polyacétal exposés à 100 ppb^v de DNT pendant dix minutes à 20 L/h

^a Polyacétal racémique (0,19 à 375 nm) ; Polyacétal diastéréoisomériquement pur (0,2 à 378 nm)

Il apparaît que les deux matériaux polyacétal présentent une inhibition similaire. Les inhibitions mesurées après dix minutes d'exposition à 100 ppb^v de DNT sont de 35% pour le polyacétal racémique (**44**) et 39% pour le polyacétal diastéréoisomériquement pur (**45**).

2.4.2.3 Bilan

Le Tableau 46 rend compte de l'inhibition de fluorescence observée pour chacun des matériaux décrits précédemment vis-à-vis d'une exposition à 100 ppb^v de DNT à 20 L/h pendant dix minutes.

Tableau 46 : Comparaison de l'inhibition de fluorescence des différents matériaux étudiés sur le prototype vis-à-vis de 100 ppb^v de DNT dans l'air sec à 20 L/h

	Plot 3
Polyimine racémique (37) (absorbance 0,22 à 398 nm)	40%
Polyimine diastéréo- isomériquement pur (35) (absorbance 0,23 à 401 nm)	41%
Polyimine linéaire (36) (absorbance 0,22 à 393 nm)	27%
Polyacétal diastéréo- isomériquement pur (45) (absorbance 0,2 à 378 nm)	41%
Polyacétal racémique (44) (absorbance 0,189 à 375)	37%

Il apparaît qu'au sein de la famille polyimine, le polymère linéaire (**36**) présente une sensibilité plus faible que les deux autres matériaux qui possèdent une unité chirale (**35**) et (**37**). Ainsi l'observation effectuée lors du chapitre 3 se confirme ici également. La présence d'une unité chirale permet d'augmenter la porosité du matériau et ainsi de favoriser la diffusion du DNT ce qui se traduit par une augmentation de l'inhibition.

Les matériaux polyacétals présentent des inhibitions du même ordre de grandeur que les polyimines possédant une unité chirale.

2.5 Seuil de détection

Nous venons d'étudier précédemment les limites du fonctionnement du prototype avec les matériaux sensibles polyimine (**37**) et polyacétal (**45**). Il apparaît des inhibitions de l'ordre de 40% pour dix minutes d'exposition à 100 ppb^v de DNT dans l'air sec, 17% pour 50 ppb^v et 10% pour 20 ppb^v.

D'après l'IUPAC, la sensibilité correspond à la pente d'une courbe de calibration.¹¹ Dans le cas des trois points mesurés ci-dessus nous pouvons tracer l'inhibition de fluorescence en

fonction de la concentration en DNT (Figure 195). Il apparaît donc, malgré l'imprécision de la mesure, que la sensibilité des matériaux polymères étudiés correspond à $0,391 \text{ } \%. \text{ppb}^{-1}$.

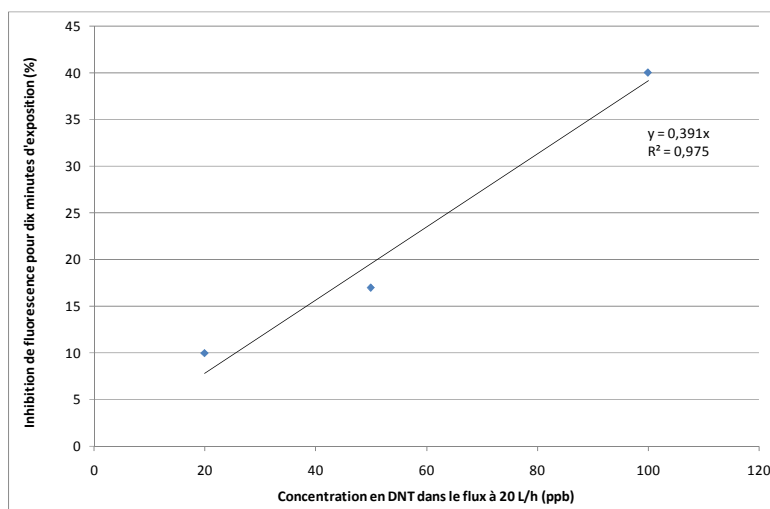


Figure 195 : Calcul de la sensibilité des matériaux polymères étudiés vis-à-vis du DNT

La limite de détection, exprimée en unités de concentration, correspond à la plus petite mesure qui peut être obtenue avec certitude pour un protocole analytique donné.¹¹ Dans notre cas, nous considérons la limite de la mesure fiable d'inhibition de fluorescence à 5%. Cette valeur correspond à une concentration de 13 ppb^v si l'on considère la sensibilité présentée dans la Figure 195. D'autres mesures seraient nécessaires pour affiner cette valeur de limite de détection.

Nos objectifs en matière de limite de détection sont de passer sous le seuil des 10 ppb avec certitude. Pour cela il sera nécessaire de développer des outils permettant de diminuer le bruit du signal et ainsi améliorer le rapport signal sur bruit qui nous permettra de déterminer une valeur plus faible de la plus petite mesure qui peut être obtenue avec certitude. Nous avons observé qu'il était possible de diminuer la limite de détection en effectuant la dérivée du signal de sortie du PM. Ainsi les variations de pente apparaissent plus fortement et il est possible de détecter les vapeurs de DNT jusqu'à 5 ppb^v .

2.6 Réponse aux interférents et influence de l'humidité

Nous venons de voir que le prototype intégré est en mesure de suivre l'intensité de fluorescence de nos composés et par conséquent peut détecter la présence de nitroaromatiques lorsqu'il y a inhibition de fluorescence. Notre capteur est ainsi *sensible* aux nitroaromatiques. Nous allons maintenant nous focaliser sur l'aspect *sélectivité* et pour cela nous allons étudier le comportement de nos matériaux (polyimine (**37**) et polyacétal (**45**)) vis-à-vis d'interférents comme les vapeurs de solvants organiques ou l'humidité afin de connaître les conditions de bon fonctionnement du capteur.

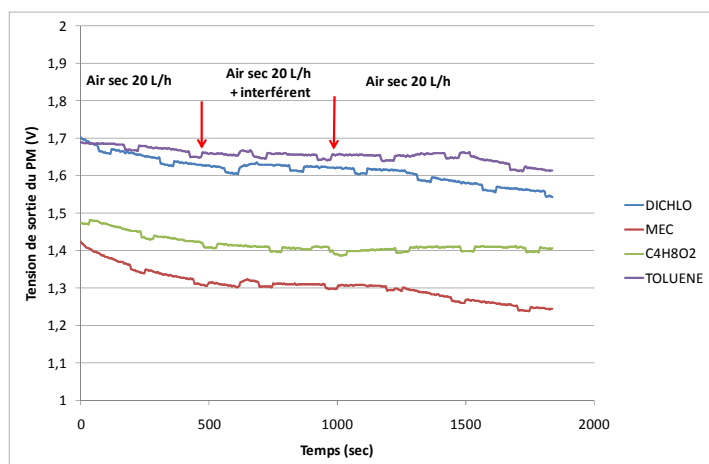
2.6.1 Interférents de type solvants organiques

Les interférents utilisés sont des solvants organiques représentatifs d'une atmosphère de laboratoire. Ils sont fournis par Air Liquide à des concentrations connues dans de l'air sec reconstitué (20% O₂, 80% N₂). Les bouteilles sont pressurisées et permettent d'utiliser des débitmètres massiques pour délivrer des débits variables en absence ou en présence de nitroaromatiques comme l'indique la Figure 170.

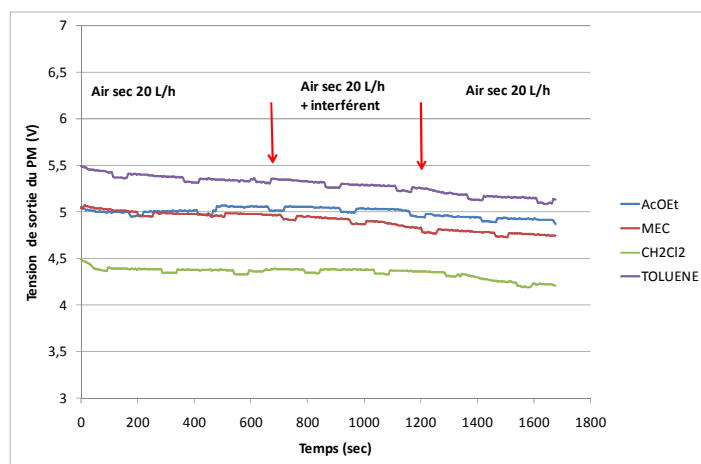
Tableau 47 : Concentrations garantie des bouteilles fournies par Air Liquide dans l'air synthétique sec

CH ₂ Cl ₂	750 ppm
MEC	400 ppm
AcOEt	800 ppm
Toluène	200 ppm

Afin d'évaluer la sélectivité de nos matériaux par rapport à des interférents, nous avons étudié dans un premier temps la réponse du capteur à des vapeurs de solvants seuls (acétate d'éthyle - AcOEt, dichlorométhane – CH₂Cl₂, méthyléthylcétone – MEC et toluène). Les deux matériaux testés sont le polyimine racémique et le polyacétal diastéréoisomériquement pur pour chacun des 4 solvants. Les matériaux ont été déposés par enduction centrifuge à partir de solutions dans le THF. Les lames étudiées présentent toujours une absorbance proche de 0,2 à la longueur d'onde d'absorption maximale du polymère et ont été exposées à de l'air sec à 20 L/h pendant dix minutes, puis à de l'air sec contenant l'interférént à 20 L/h pendant 10 minutes puis enfin à de l'air sec. Nous avons rassemblé dans la Figure 196 les courbes de tension de sortie du PM correspondant au plot 3 en fonction du temps pour chacun des solvants étudiés.



Le matériau sensible est le polyacétal diastéréoisomériquement pur (**45**). Quatre lames ont été préparées afin d'étudier tout à tour chacun des interférents.



Le matériau sensible est le polyimine racémique (**37**). Quatre lames ont été préparées afin d'étudier tout à tour chacun des interférents.

Figure 196 : Etude de la réponse du capteur soumis à des interférents (solvants)

Malgré la concentration qui est près de 5000 fois plus importante que les 100 ppb^v de DNT couramment détectés, il n'apparaît pas de modification du signal de tension de sortie du

PM quel que soit le matériau sensible et quel que soit l'interférent. Les matériaux étudiés sont bien sélectifs des nitroaromatiques. Ceci s'explique par le mécanisme d'inhibition de fluorescence décrit aux chapitres 2 et 3 qui consiste en un transfert d'électron photoinduit du fluorophore vers le DNT. Ce mécanisme peut avoir lieu avec les nitroaromatiques (DNT, TNT, ...) car ils présentent des niveaux LUMO adéquats suffisamment bas. Ce n'est pas le cas des solvants étudiés ici et donc par conséquent il ne peut y avoir d'inhibition de fluorescence par transfert d'électron photoinduit entre le fluorophore et ces interférents.

Nous avons ensuite étudié la réponse du capteur vis-à-vis de vapeurs de DNT avant et après exposition à une atmosphère chargée en solvant afin de savoir si les interférents peuvent affecter la réponse du capteur. Le matériau testé est le polyacétal diastéréoisomériquement pur (**45**) pour chacun des 4 solvants. Comme pour chaque test, le matériau a été déposé par enduction centrifuge à partir d'une solution dans le THF. La lame étudiée présente une absorbance proche de 0,2 à 378 nm et a été exposée à de l'air sec à 20 L/h pendant dix minutes, puis à 100 ppb^v de DNT pendant dix minutes, ensuite à de l'air sec pendant vingt minutes, puis chacun des interférents a été introduit à tour de rôle dans la cellule du prototype (10 min d'exposition à l'interférent – 10 minute d'air sec). Enfin, une dernière exposition à 100 ppbv de DNT a été réalisée afin de vérifier si le matériau sensible était toujours fonctionnel malgré l'exposition aux solvants. Nous avons rassemblé dans la Figure 197 les courbes de tension de sortie du PM en fonction du temps pour le protocole décrit précédemment.

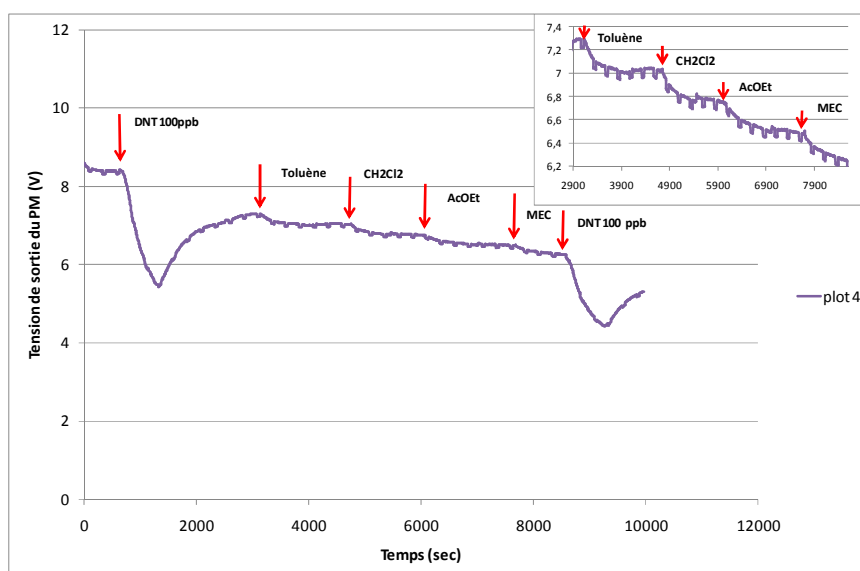


Figure 197 : Exposition d'une lame de polyacétal diastéréoisomériquement pur (**45**) à 100 ppb^v de DNT, puis à chacun des interférents et enfin à 100 ppb^v de DNT. Le débit est constant à 20 L/h, après chaque exposition au DNT de l'air sec balaye la surface sensible pendant 20 minutes. Entre chaque solvant de l'air sec balaye pendant dix minutes.

Sur la Figure 197, la lame étudiée présente toujours une inhibition vis-à-vis du DNT, avant et après exposition aux solvants. En regardant dans le détail sur le signal du plot 4

(encadré), nous remarquons que l'exposition aux solvants donne lieu à une très faible inhibition. Cette inhibition n'est pas due au solvant lui-même car nous l'aurions vu lors de l'expérience décrite à la Figure 196. Cette légère inhibition est due probablement à la désorption de traces de DNT des parois des tuyaux en amont et de la cellule. De plus, les vapeurs de solvant pourraient aider à la diffusion en profondeur des traces de DNT qui ne sont pas désorbées du matériau sensible (réversibilité non complète).

Suite à cela, nous avons étudié la réponse du capteur vis-à-vis de vapeurs de 50 ppb^v de DNT en augmentant progressivement la concentration en toluène de 0 à 100 ppm. Le matériau testé est le polyacétal diastéréoisomériquement pur déposé par enduction centrifuge à partir d'une solution dans le THF. La lame étudiée présente une absorbance proche de 0,2 à 378 nm. La Figure 198 représente les courbes de tension de sortie du PM en fonction du temps pour une même concentration en DNT et une augmentation progressive de la proportion de toluène dans l'air sec. Le toluène a été testé car sa structure aromatique pourrait lui permettre d'entrer en compétition avec le nitroaromatique pour l'adsorption sur le matériau sensible. Chaque exposition dure dix minutes et est suivie d'un balayage d'air sec pendant 20 minutes. Le débit utilisé est de 20 L/h.

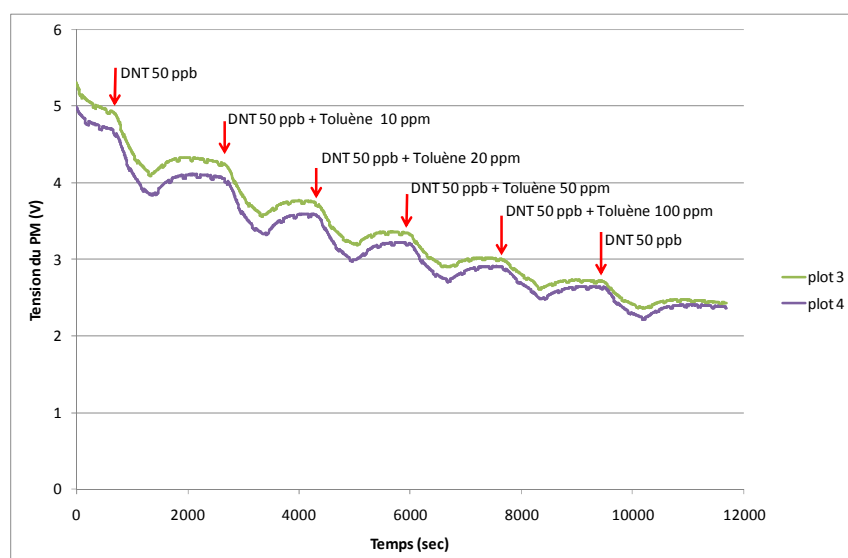


Figure 198 : Expositions de dix minutes d'une lame de polyacétal diastéréoisomériquement pur (45) à 50 ppb^v de DNT en présence de toluène à des concentrations croissantes (0, 10, 20, 50 et 100 ppm). Le débit est constant à 20 L/h, après chaque exposition au DNT de l'air sec balaye la surface sensible pendant 20 minutes.

La Figure 198 montre bien que malgré la concentration croissante en toluène, il apparaît toujours une inhibition de fluorescence du matériau causée par l'exposition à 50 ppb^v de DNT. Le Tableau 48 permet de nous rendre compte que bien qu'une inhibition ait lieu en présence de toluène, la chute d'intensité de fluorescence mesurée pour dix minutes d'exposition a tendance à être minimisée lorsque des vapeurs de toluène sont présentes et ce d'autant plus que la concentration en toluène augmente.

Tableau 48 : Mesure des diminutions de l'intensité de fluorescence pour chaque exposition présentée dans la Figure 198

	plot 3	plot 4
DNT 50ppb air sec	16 %	17 %
DNT 50ppb + TOLUENE 10ppm	14 %	16 %
DNT 50ppb + TOLUENE 20ppm	13 %	15 %
DNT 50ppb + TOLUENE 50ppm	13 %	13 %
DNT 50ppb + TOLUENE 100ppm	8 %	11 %
DNT 50ppb air sec	13 %	14 %

Lors de l'étude du Tableau 44, nous avons observé que la sensibilité diminuait au cours d'expositions successives à des vapeurs de DNT dans l'air sec. La diminution de sensibilité observée alors, était due principalement à la réversibilité non complète de l'adsorption du DNT dans la couche. Dans le cas présent, le Tableau 48 montre que la sensibilité de la couche sensible diminue au cours d'expositions successives à des vapeurs de 50 ppb^v de DNT dans l'air contenant des concentrations croissantes en toluène. Une photodégradation du polymère au cours du temps ne peut être exclue. Mais il semble que la diminution de sensibilité soit due, d'une part, à la réversibilité non complète de DNT adsorbé et d'autre part, à cause du toluène qui occupe probablement certains sites sensibles de la couche mince sans pour autant induire d'inhibition de fluorescence. En effet, lorsque nous analysons l'inhibition produite lors de la dernière exposition sans toluène (Figure 198), la chute de fluorescence de 13 % est supérieure à la l'exposition précédente où la concentration en DNT était de 100 ppm.

Donc finalement, il apparaît que les matériaux polyimine (**37**) et polyacétal (**45**) présentent une très bonne sensibilité vis-à-vis du DNT et sont extrêmement sélectifs. Les solvants en concentration importante n'affectent pas l'intensité de fluorescence du matériau sensible. Cependant, la présence de solvants^a peut tendre à diminuer la réponse du capteur lorsqu'il est en présence de nitroaromatiques.

2.6.2 Humidité

Nous avons également étudié l'influence que le taux d'humidité pouvait avoir sur la réponse du capteur en présence ou non de DNT.

L'expérience présentée dans la Figure 199 correspond à l'exposition d'une lame de polyacétal diastéréoisomériquement pur (**45**) d'absorbance 0,2 à 378 nm à différents taux d'humidité relative générés par le banc décrit dans la Figure 170. La lame est exposée à de l'air sec à 20 L/h puis à de l'air présentant une humidité relative de 30 %, ensuite à un flux de 50 % d'humidité, puis 80% avant de revenir à nouveau à de l'air sec.

^a Nous avons étudié particulièrement le toluène.

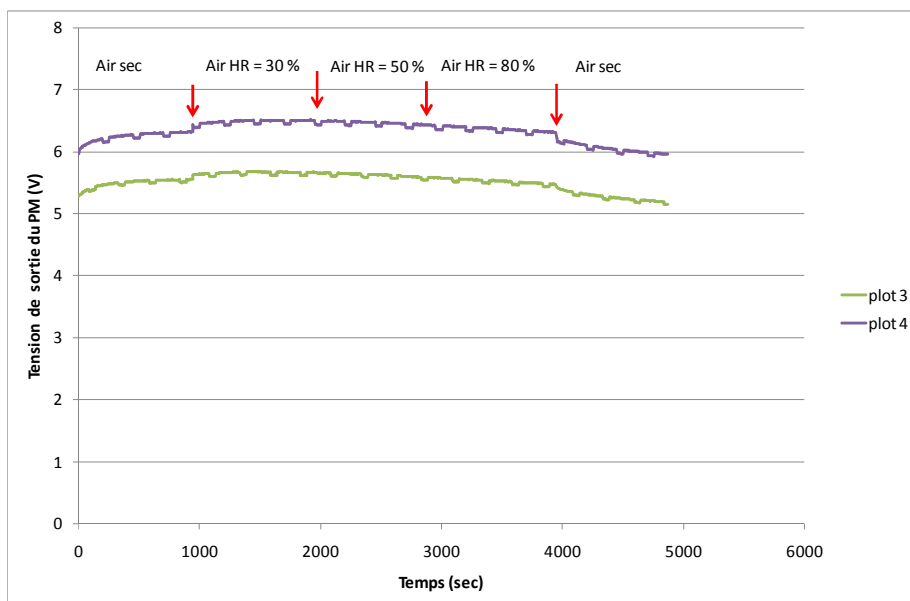


Figure 199 : Exposition d'une lame de polyacétal diastéréoisomériquement pur (**45**) à des taux variables d'humidité relative (0, 30, 50 et 80 %)

Il apparaît un décrochage sur le signal de sortie du PM lorsque l'on passe de l'air sec à l'air humide (30% HR) et ensuite lorsque l'on passe de l'air humide (80% HR) à de l'air sec. Ce « décrochage » peut être expliqué par la variation d'indice de réfraction du milieu extérieur qui se traduit par une modification des réflexions dans le guide d'onde et par voie de conséquence par une modification de la quantité de lumière reçue par le PM. En dehors de cela, il n'apparaît aucune variation de l'intensité de fluorescence du matériau sensible quel que soit le taux d'humidité.

Nous avons ensuite étudié la réponse du capteur vis-à-vis de vapeurs de 20 ppb^v de DNT en présence ou non d'humidité (30% HR). Le matériau testé est le polyacétal diastéréoisomériquement pur (**45**) déposé par enduction centrifuge à partir d'une solution dans le THF. La lame étudiée présente une absorbance proche de 0,2 à 378 nm. La Figure 200 représente les courbes de tension de sortie du PM en fonction du temps pour le une même concentration en DNT sous air sec et sous air humide à 30% HR. Chaque exposition dure dix minutes et le débit de flux gazeux utilisé est de 20 L/h.

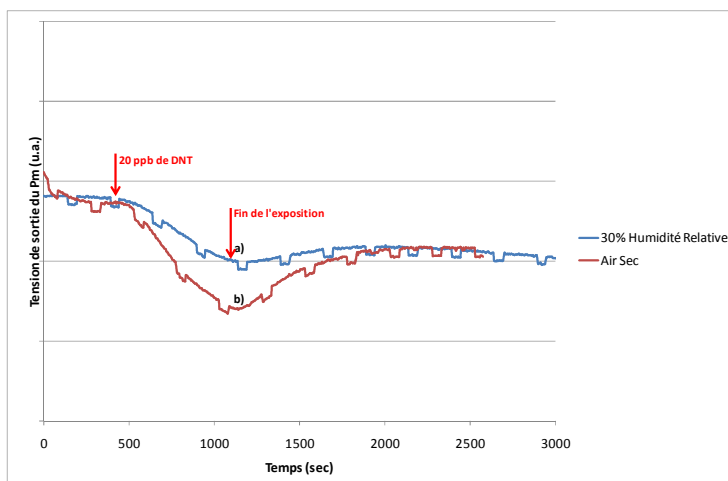


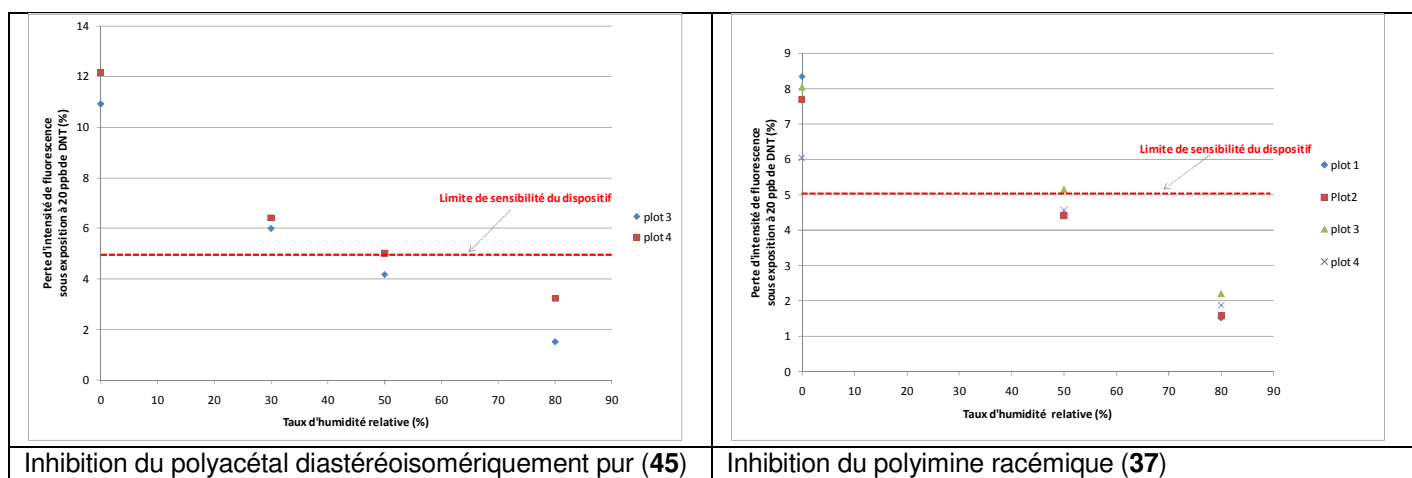
Figure 200 : Influence de la réponse du capteur vis-à-vis de 20 ppb^V de DNT en présence ou non d'humidité. Le plot suivi est le 4, le matériau sensible est le polyacétal diastéréoisomériquement pur (45).

a) Flux continu d'air humide 30% HR à 20 L/h puis exposition à 20 ppb^V de DNT dans l'air humide pendant dix minutes et enfin balayage avec de l'air humide 30% HR.

b) Flux d'air sec continu à 20 L/h puis exposition à 20 ppb^V de DNT pendant dix minutes et enfin balayage avec de l'air sec.

L'étude du plot 4 nous montre que l'inhibition de fluorescence est de 12% sous air sec alors qu'elle est de 7% sous air humide à 30% d'humidité relative. Dans les deux cas, il apparaît une inhibition de fluorescence causée par le DNT mais en revanche, l'inhibition résultante sera plus faible sous air humide que sous air sec pour une même concentration en DNT. Cette observation est de la même nature que celle observée pour les solvants. Nous sommes sélectifs des nitroaromatiques mais la sensibilité observée peut être affectée par un environnement chargé en humidité.

La Figure 201 permet de mettre en évidence que la sensibilité vis-à-vis de 20 ppb^V de DNT n'est observable que pour des taux d'humidité relative inférieurs à 50 %. Au-delà, nous avons un signal qui correspond à l'incertitude de 5% que nous nous sommes fixés et cela quel que soit le matériau polymère étudié. La limite de détection sous 50% d'humidité relative correspond, dans nos conditions à 20 ppb^V.



Inhibition du polyacétal diastéréoisomériquement pur (45)

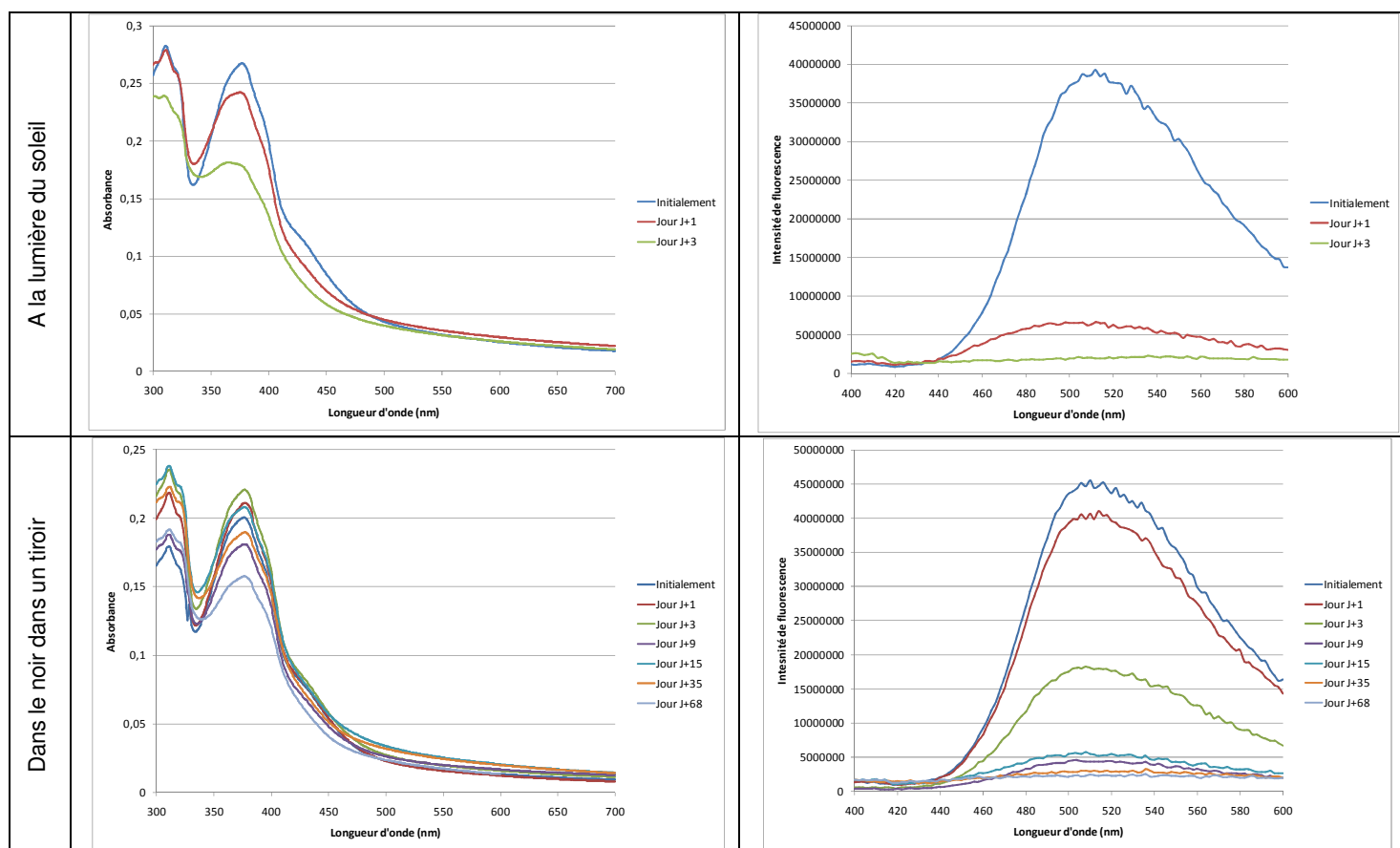
Inhibition du polyimine racémique (37)

Figure 201 : Inhibition de deux matériaux polymères par 20 ppb^V de DNT à 20 L/h pendant dix minutes sous des taux d'humidité relative variables (0, 30, 50 et 80 %).

2.7 Vieillessement des matériaux sensibles

Après avoir étudié les aspects sensibilité et sélectivité des deux matériaux polyimine (37) et polyacétal (45) vis-à-vis des nitroaromatiques, nous allons nous focaliser sur la conservation et la durée de vie des matériaux sensibles en couches minces. Cet aspect est particulièrement important si l'on souhaite effectuer des détections hors du laboratoire car les matériaux sensibles devront être mis en forme sur les substrats à l'avance. Afin de déterminer les conditions de conservation optimale, nous avons identifié trois lieux de stockage différents et évalué l'évolution des spectres d'absorption et de fluorescence des matériaux sensibles. Les lames ont été stockées à la lumière du jour près d'une fenêtre, à l'abri de la lumière dans l'obscurité d'un tiroir (configuration la plus proche du prototype) et à l'obscurité dans un réfrigérateur à 1 °C.

Nous présentons dans la Figure 202 les résultats obtenus pour le polyacétal diastéréoisomériquement pur (45). Les lames préparées présentent toutes initialement une absorbance proche de $0,24 \pm 0,02$ à 378 nm.



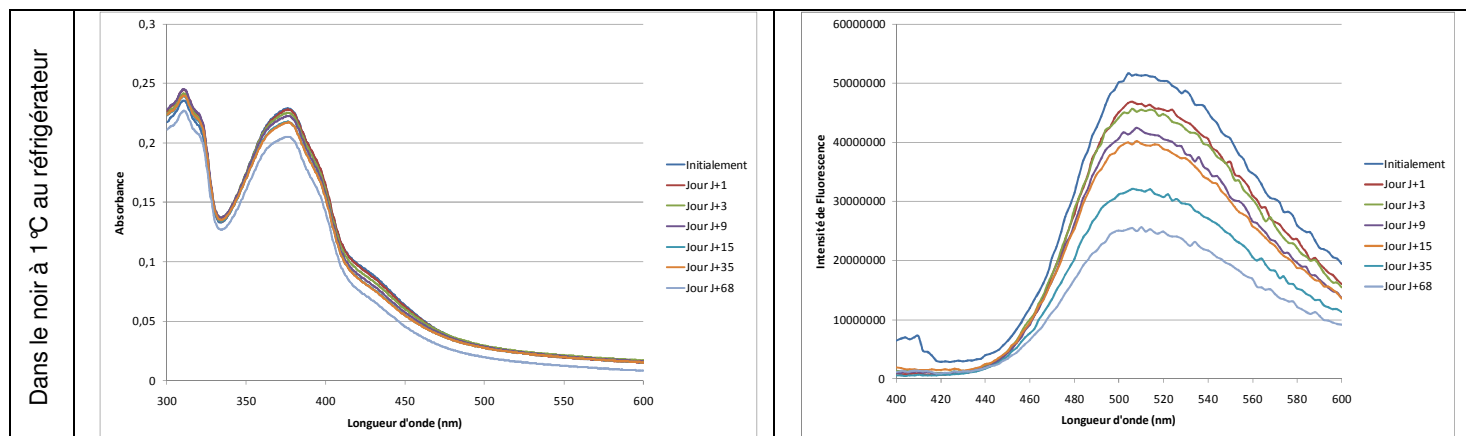


Figure 202 : Etude des conditions de conservation de couches minces de polyacétal diastéréoisomériquement pur (45) et suivi du vieillissement au cours du temps à l'aide des spectre d'absorption UV-Vis et d'émission de fluorescence

Les lames conservées à la lumière du soleil présentent une diminution extrêmement importante de l'intensité d'émission de fluorescence et cela dès une journée de conservation. De plus, le spectre d'absorption UV-Vis de ces lames est modifié, l'intensité de la bande d'absorption maximale à 378 nm diminue nettement au bout de 3 jours. Les lames conservées à la lumière du jour deviennent complètement inutilisables après 3 jours (l'intensité de fluorescence a chuté de plus de 80% en 3 jours).

Les lames conservées dans un tiroir présentent une diminution notable de l'intensité de fluorescence au-delà de trois jours (l'intensité de fluorescence a chuté de plus de 80% en 9 jours), mais le spectre d'absorption UV-Vis présente de faibles modifications, contrairement à la lame exposée à la lumière du jour.

Enfin, la lame conservée dans le réfrigérateur présente la meilleure conservation car même après 68 jours, la lame est encore fluorescente (l'intensité de fluorescence a chuté de près de 50% en 68 jours) et son spectre d'absorption UV-Vis quasiment inchangé.

La meilleure méthode de conservation des lames de polyacétals est dans le réfrigérateur à 1°C dans le noir. Cette étude a également été effectuée pour le matériau polyimine et un comportement identique apparaît : la meilleure conservation a lieu dans l'obscurité du réfrigérateur, à 1°C. Dans les conditions les plus proches du contexte opérationnel dans le prototype (vieillissement dans un tiroir), le capteur serait utilisable entre 3 et 9 jours.

Dans la continuité du travail effectué le cahier des charges stipule qu'il conviendra ultérieurement de tester la sensibilité par rapport au DNT des lames conservées dans les meilleures conditions, afin de vérifier que ces dernières présentent toujours une inhibition de fluorescence vis-à-vis de vapeurs de DNT.

2.8 Traitement du signal

Nous n'avons pas travaillé au cours de cette thèse sur le traitement du signal pour d'affiner la réponse du capteur. Cependant, nous avons observé qu'en travaillant simplement sur la dérivée du signal de sortie du PM et en fixant une valeur seuil (trait rouge) au-delà de laquelle tout pic qui la dépasse indique une inhibition par le DNT, il est possible de pouvoir détecter des traces de DNT de l'ordre du ppb.

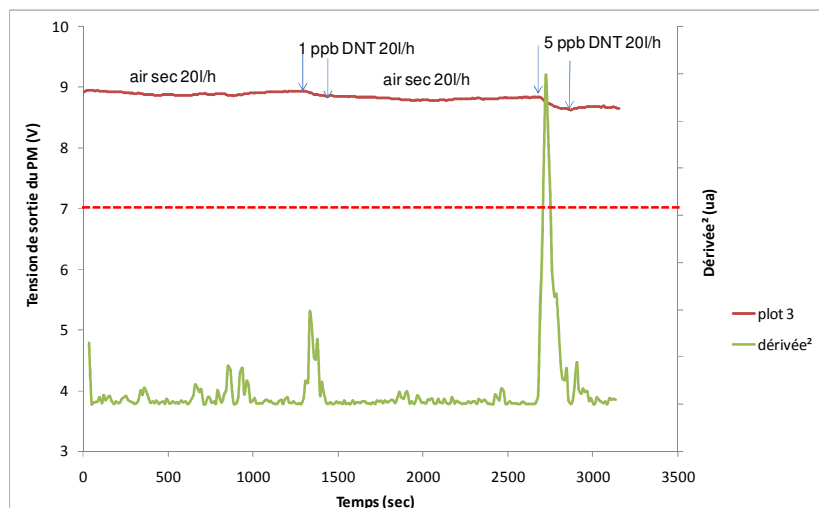


Figure 203 : Suivi de la dérivée du signal de sortie du PM. Le matériau polyimine racémique (**37**) est exposé à 1 puis 5 ppb de DNT.

3 Conclusion

Au cours de cette étude, nous avons, en partenariat avec le CEA LETI, développé un prototype miniaturisé de détection des nitroaromatiques. Les caractéristiques de ce prototype ont été étudiées et adaptées à la fluorescence de nos matériaux sensibles. Ainsi l'intensité d'émission de nos matériaux est mesurée par le photomultiplicateur avec un bon rapport signal sur bruit. **En présence de nitroaromatiques, l'intensité de fluorescence mesurée chute brutalement et de façon reproductible. Ce dispositif permet d'améliorer la sensibilité de nos matériaux grâce à la conception de la cellule de mesure.**

Au sein de la famille polyimine, le polymère linéaire présente une sensibilité plus faible que les deux autres matériaux qui possèdent une unité chirale (26% d'inhibition pour (**36**) contre 40 % pour (**35**) et (**37**)). Ainsi l'observation effectuée lors du chapitre 3 se confirme ici également. La présence d'une unité chirale permet d'augmenter la porosité du matériau et ainsi de favoriser la diffusion du DNT ce qui se traduit par une augmentation de l'inhibition. Les matériaux polyacétals (**44**) et (**45**) présentent des inhibitions du même ordre de grandeur que les polyimines (**35**) et (**37**).

Enfin, le capteur ne présente pas de réponse aux interférents ni à l'humidité quelle que soit la concentration. Nous avons remarqué que bien que les interférents

n'induisent pas de variations de fluorescence du matériau, ils peuvent diminuer la réponse du capteur lorsqu'il est en présence de nitroaromatique. Ceci est un problème lourd de conséquences, car si la concentration en interférent est trop forte ou que le taux d'humidité relative est trop importante, le capteur pourrait ne plus détecter la présence de DNT, sans pour autant nous indiquer que des interférents sont présents. Il pourrait être ultérieurement utile de développer une approche multicapteur qui nous permettrait d'identifier la présence d'interférents afin de corriger leur effet sur la réponse du capteur.

Il sera donc nécessaire par la suite de développer un algorithme de traitement du signal afin d'améliorer la sensibilité du capteur et en limitant l'impact que peuvent avoir les interférents sur la réponse du capteur en présence de nitroaromatiques. Une approche de détection synchrone, lourde en calcul et nécessitant un prototype développé dans cet objectif, peut devenir extrêmement enrichissante du point de vue de l'amélioration de la sensibilité et de la sélectivité. Cette approche consiste à exploiter les caractéristiques du bruit stationnaire (fluorescence parasite, dépôt inhomogène, bruit électronique), en induisant une modulation sinusoïdale dans le signal, en utilisant, par exemple, une lampe pulsée à une fréquence particulière ou une pompe du flux gazeux qui induit des variations de débit fréquentielles. Comme les phénomènes stationnaires sont insensibles à la modulation, il est possible de ne travailler que sur la composante sinusoïdale du signal de sortie du capteur (intensité de fluorescence en l'occurrence) pour retomber alors sur un signal débarrassé de toutes les composantes indépendantes de la modulation. La détection par cette méthode devient par conséquent beaucoup plus efficace.

-
- ¹ Mémoire de DRT Damien du Bouëtiez de Kerorguen soutenu le 23 mars 2006 à l'INP Grenoble
- ² Handbook of Physical Properties of Organic Chemicals; Howard, P. H.; Meylan, W. M. Eds.; CRC Press: Boca Raton, FL, 1997
- ³ US Environmental Protection Agency (former NOP OU-1)
- ⁴ Dam, N.; Scurlock, R.D.; Wang, B.; Ma, L.; Sundahl, M.; Ogilby, P.R. *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 1302-1305
- ⁵ Scurlock, R.D.; Wang, B.; Ogilby, P.R.; Sheats, J.R.; Clough, R.L. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 10194-10202
- ⁶ Kwak, G.; Fujiki, M.; Sakaguchi, T.; Masuda, T. *Macromolecules* **2006**, *39*, 319-323
- ⁷ Cumpston, B.H.; Jensen, K.F. *Synth. Metals* **1995**, *73*, 195-199
- ⁸ Cumpston, B.H.; Jensen, K.F. *J. Appl. Polym. Sci.* **1998**, *69*, 2451-2458
- ⁹ Liang, Z.; Wang, Q. *Langmuir* **2004**, *20*, 9600-9606
- ¹⁰ Yang, J-S.; Swager, T. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 5321-5322
- ¹¹ IUPAC Compendium of Chemical Terminology 2nd Edition (1997)

« Sans cette singulière ivresse dont se moquent tous ceux qui restent étrangers à la science, sans cette passion, tu ne posséderas jamais la vocation du savant. Car rien n'a de valeur pour l'homme en tant qu'homme qu'il ne peut faire avec passion. »

Max Weber

CHAPITRE 5

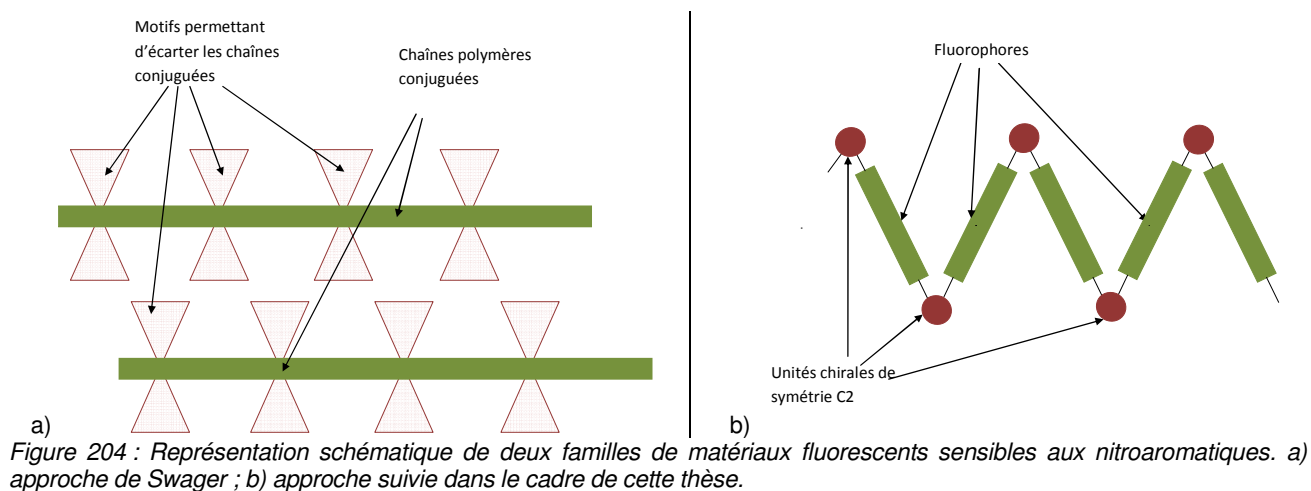
CONCLUSION GENERALE PERSPECTIVES

Dans le cadre de la lutte antiterroriste, il est crucial d'être en mesure de détecter la présence d'explosifs dans des lieux publics. De même, le déminage des anciennes zones de conflits, nécessite également de développer des outils adaptés à la détection d'explosifs. L'objectif de cette thèse était triple puisqu'il s'agissait à la fois de concevoir de nouveaux matériaux sensibles, de développer un prototype opérationnel et de mieux cerner les mécanismes de détection des nitroaromatiques.

La famille des nitroaromatiques figure parmi les explosifs les plus utilisés. Leurs caractéristiques physico-chimiques permettent aux chercheurs de développer plusieurs méthodes pour les détecter à l'état de traces dans l'air. Les capteurs optiques occupent une place qui ne cesse de croître si l'on se réfère à l'abondante bibliographie présentée dans le premier chapitre de cette thèse. Ainsi, les capteurs les plus sensibles référencés fonctionnent sur le principe de l'inhibition de fluorescence d'un matériau lorsqu'il est en présence de traces infimes de nitroaromatiques. Pour pouvoir être utilisés pour la réalisation de capteurs d'explosifs, les matériaux fluorescents doivent respecter un certain nombre de critères. Premièrement, les matériaux doivent être facilement déposables en couche mince sous forme de films lisses et homogènes. Deuxièmement, de forts rendements de fluorescence doivent être observés pour les couches minces à l'état solide pour permettre de mesurer un signal de fluorescence élevé présentant un rapport signal sur bruit faible. Troisièmement, afin de faciliter la diffusion des nitroaromatiques au sein de la couche sensible, les matériaux devront présenter une certaine porosité. Enfin, leur stabilité dans le temps ne doit pas compromettre leur utilisation.

T. Swager a choisi de développer l'approche présentée à la Figure 204-a en synthétisant un matériau polymère de type phénylèneéthynylène. Le polymère possède une conjugaison

du système π sur toute la longueur de la chaîne. Des motifs cruciformes de type pentiptycène permettent d'espacer les chaînes conjuguées.



Dans le cadre de cette thèse, nous avons choisi de développer une autre famille de matériaux pouvant être obtenus plus aisément. Nous avons synthétisé et étudié des composés comportant, comme indiqué sur la Figure 204 b, une alternance de segments π conjugués (fluorophores) et d'unités chirales saturées possédant un axe de symétrie d'ordre C₂. L'existence de cette unité peut, en limitant les interactions π entre les fluorophores, conduire à un matériau répondant aux critères évoqués précédemment. Afin d'améliorer la sensibilité des matériaux polymères, nous avons travaillé en deux temps sur le segment conjugué d'une part et sur l'unité chirale d'autre part.

L'étude et l'optimisation du segment conjugué en solution sont présentées dans le second chapitre de cette thèse. Le motif de liaison entre les trois noyaux aromatiques du fluorophore a été étudié sur trois molécules différentes : un phénylèneéthynylène (**2**), un phénylènevinylène (**3**) et un phénylènethiénylène (**4**) (Figure 205). Lors des études en solution, nous avons montré que ces molécules étaient fluorescentes et que leur fluorescence était fortement inhibée par le dinitrotoluène.

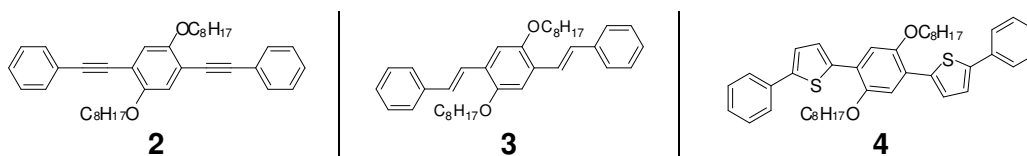


Figure 205 : Structure des molécules présentant les motifs éthynylène (**2**), vinylène (**3**) et thiénylène (**4**)

Cette diminution de fluorescence, consécutive de la présence de DNT en solution avec le fluorophore est due à deux effets. Tout d'abord, le DNT joue un rôle de « filtre interne » et diminue l'intensité de fluorescence du fluorophore en absorbant une partie de la lumière nécessaire à son excitation. Ensuite, le DNT est un inhibiteur de fluorescence. La comparaison des constantes de Stern-Volmer (K_{SV}), qui permettent de quantifier l'inhibition des fluorophores

par le DNT, a permis de mettre en évidence que le phénylèneéthynylène présentait la plus forte sensibilité au DNT ($K_{SV}=119M^{-1}$).

Par la suite, plusieurs molécules présentant le motif de liaison éthynylène ont été synthétisées puis caractérisées. Ces molécules possèdent différents substituants périphériques présentant des fonctions imide (**12**), aldéhyde (**30**), imine (**13**) et amine (**15**) qui permettent de moduler la « richesse » électronique du segment π conjugué (Figure 206). En solution, les molécules les plus sensibles au DNT sont les molécules diamine (**15**), phénylène (**2**) et diimine (**13**).

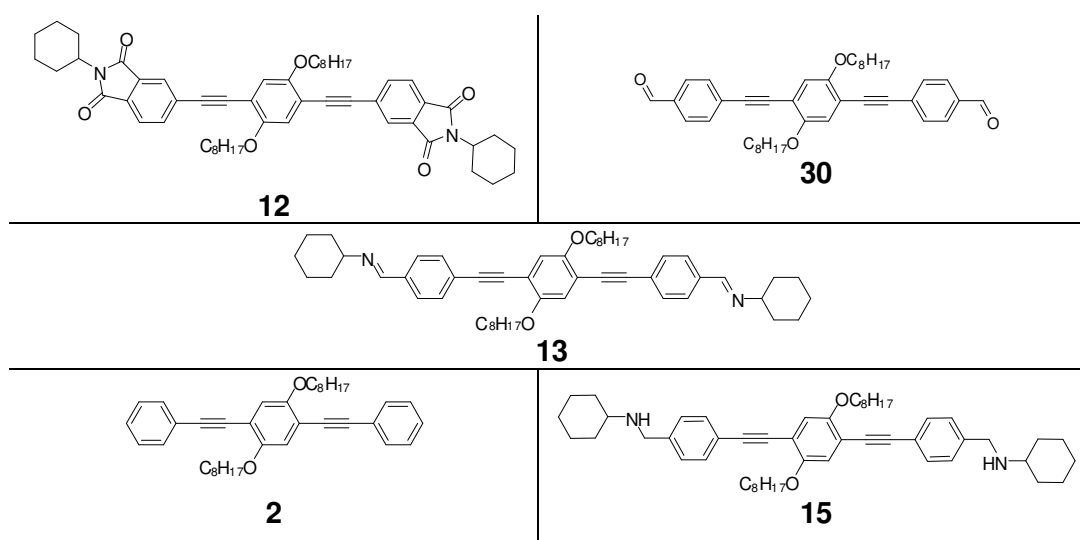


Figure 206 : Structure des molécules présentant le motif de liaison éthynylène et des substituants périphériques variés

Nous nous sommes intéressés à l'interaction d'un composé phénylèneéthynylène et d'un nitroaromatique, le 1,3,5-trinitrobenzène (TNB). Nous avons pu obtenir pour la première fois, par co-cristallisation de solutions contenant du TNB et la molécule phénylène (**1**), un composé solide. L'obtention de monocristaux a permis de déterminer la structure de ce solide par diffraction des rayons X. Ce cristal possède une enthalpie de fusion de (87,6 kJ/mol) qui révèle des interactions intermoléculaires importantes. Il est constitué de deux molécules de TNB pour une molécule de phénylène. L'examen de son organisation supramoléculaire fait apparaître que les molécules de TNB forment des dimères par liaison hydrogène et que chacun des TNB est positionné au dessus d'une triple liaison du phénylène. Des études complémentaires sont nécessaires afin de confirmer l'existence d'interactions π - π entre le phénylène et le TNB.

Nous avons constaté que de nombreuses propriétés physicochimiques et photophysiques dépendaient de la richesse en électrons π du segment conjugué central. Les études d'inhibition de fluorescence par le DNT ont montré que les molécules les plus inhibées étaient les plus riches en électrons π .

Les niveaux LUMO des fluorophores ont été déterminés par voltamétrie cyclique. Il apparaît dans la série des composés (**2**), (**12**), (**13**), (**15**) et (**30**), possédant tous un lien

éthynylène, une corrélation entre le niveau de la LUMO et la sensibilité du fluorophore (K_{SV}) déterminée en solution. L'existence de cette corrélation permet de penser que l'inhibition du fluorophore par les nitroaromatiques est imputable à un transfert d'électrons photoinduit du fluorophore riche en électrons vers le nitroaromatique pauvre en électrons.

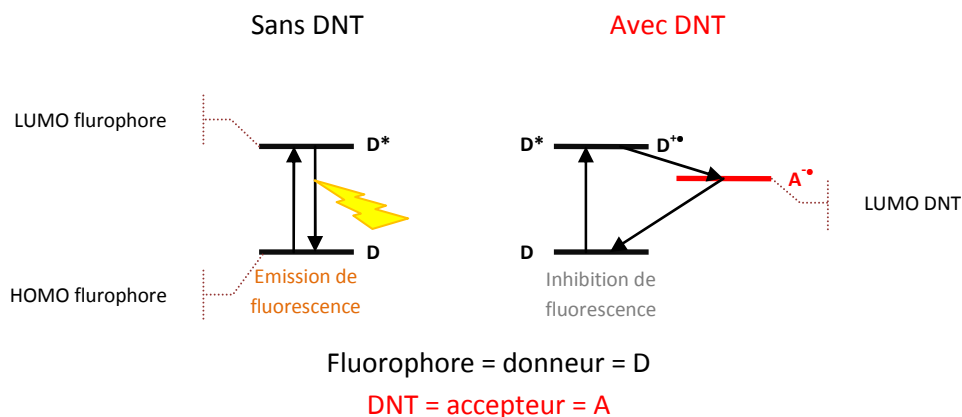


Figure 207 : Transfert d'électron photoinduit cas d'un fluorophore en absence ou en présence de DNT

Dans ce type de processus, un électron π , appartenant à l'orbitale HOMO^a passe dans l'orbitale vacante LUMO^b après absorption d'un photon. Il est alors transféré à l'orbitale LUMO du nitroaromatique qui revient à l'état fondamental par un processus non radiatif.

Une étude chromatographique sur phase acceptrice d'électrons a fourni des temps de rétention permettant de classer les différents fluorophores. Une corrélation nette entre ces temps de rétention chromatographiques et les constantes de Stern-Volmer a été mise en évidence. Cette méthode de sélection présente l'intérêt de pouvoir fournir très rapidement une information sur l'affinité entre les fluorophores et les molécules acceptrices d'électrons.

Nous sommes parvenus à choisir les fluorophores les plus sensibles en expliquant leur comportement. Cependant, la morphologie des dépôts des molécules de la série phénylèneéthynylène s'est avérée difficile à contrôler et non reproductible. Nous avons donc travaillé avec des matériaux polymères pour pouvoir faciliter l'intégration du matériau au sein du capteur.

Les fluorophores de type amine (**15**), bien qu'ils présentent une excellente sensibilité vis-à-vis du DNT, n'ont pu être utilisés en raison de la faible solubilité du polymère correspondant. Compte tenu des résultats d'optimisation du fluorophore obtenus au chapitre 2, nous avons synthétisé des matériaux polymères comportant les segments conjugués de type imine ou phénylène.

^a HOMO : orbitale moléculaire occupée la plus haute

^b LUMO : orbitale moléculaire vacante la plus basse

Au cours du troisième chapitre, nous avons synthétisé et étudié les polymères alternés à chiralité intrinsèque rassemblés sur la Figure 208 qui comportent un fluorophore de type imine car la synthèse de ces derniers était plus accessible.

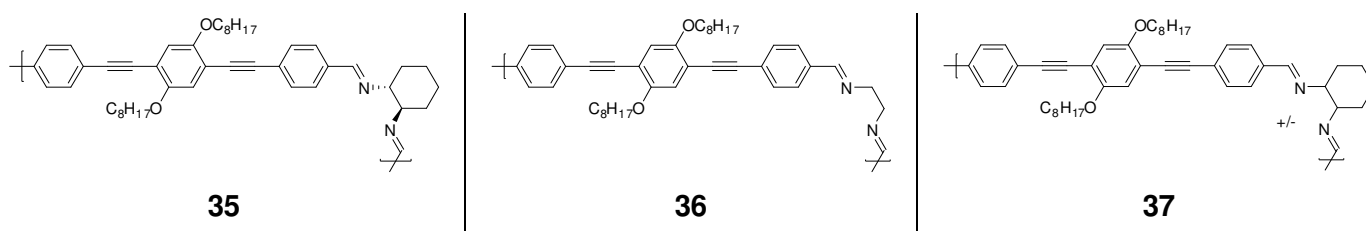


Figure 208 : Structure des polymères imine présentant le segment conjugué de la diimine et des unités de liaison différentes

Nous avons étudié l'influence d'une unité chirale au sein de matériaux polymères. Nous avons donc synthétisé un polymère comportant une alternance de segments conjugués et d'unités chirales diastéréoisomériquement pures (*1R,2R*-1,2-diaminocyclohexane). Ce polymère (**35**) a été comparé à un analogue (**36**) dans lequel un lien éthane flexible remplace l'unité chirale ainsi qu'au segment conjugué isolé fonctionnalisé à ses deux extrémités (**13**). Enfin, le polymère diastéréoisomériquement pur (**35**) a été comparé au polymère racémique (**37**) pour étudier l'influence de la diastéréoisométrie de l'unité chirale sur leur sensibilité au DNT.

En solution, ces quatre matériaux imine présentent les mêmes propriétés physicochimiques et photophysiques car l'unité chirale ne joue pas de rôle structurant. En revanche, lorsque ces matériaux sont déposés en couche mince, ce qui est l'objectif visé pour développer un capteur chimique, l'enregistrement de l'inhibition de fluorescence au cours du temps de matériaux exposés à des vapeurs de DNT fait apparaître une nette différence. La molécule diimine (**13**) donne des dépôts fortement cristallins dans lesquels le DNT ne pénètre pas : seules les couches superficielles sont accessibles. Le polymère imine linéaire donne des dépôts lisses et homogènes mais le DNT diffuse difficilement à l'intérieur. Enfin, les deux matériaux possédant une unité chirale (**35**) et (**37**) présentent une forte sensibilité au DNT car l'analyte peut diffuser profondément dans le matériau et inhiber de façon importante la fluorescence. Il semble que la diastéréoisométrie de l'unité chirale ne joue aucun rôle sur la sensibilité vis-à-vis du DNT. Une étude par spectrométrie infrarouge de réflexion absorption par modulation de polarisation (PM-IRRAS) a permis de corréler les mesures d'inhibition de fluorescence à l'adsorption du DNT sur les matériaux sensibles. Ces expériences confirment les observations menées par inhibition de fluorescence sur la diffusion du DNT au sein des matériaux polymères.

Suite à cette étude où l'adsorption du DNT et l'inhibition de fluorescence ont été étudiées séparément, un banc de test original qui permet de suivre en parallèle l'adsorption de l'analyte et l'inhibition de fluorescence a été développé en couplant une microbalance à quartz et un suivi de la fluorescence. Nous avons ainsi montré qu'une très petite quantité de DNT adsorbé

à la surface pouvait inhiber fortement le matériau sensible. Il sera particulièrement intéressant de poursuivre les études dans cette voie.

Dans un deuxième temps, nous avons étudié les polymères rassemblés sur la Figure 209 qui comportent un fluorophore de type phénylèneéthynylène. Rappelons que ce fluorophore étudié au chapitre 2 présente en solution une des meilleures sensibilités en détection de nitroaromatiques. Les polymères (**44**) et (**45**) présentent à l'état solide des sensibilités comparables aux polymères de type imine évoqués précédemment.

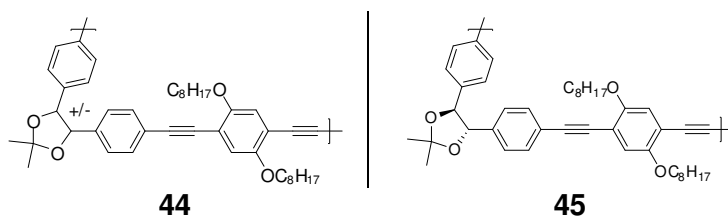


Figure 209 : Structure des polymères acétal présentant le segment conjugué phénylèneéthynylène

Les polymères alternés développés dans ce travail conduisent à des dépôts homogènes et reproductibles. Leur bonne sensibilité pour la détection de nitroaromatiques en fait des candidats de choix pour la réalisation de capteurs. Les deux familles de polymères ont été utilisées au cours du chapitre 4 pour le développement d'un prototype de détection des nitroaromatiques.

Le dernier chapitre de cette thèse est l'aboutissement de ce travail de recherche. Le développement d'un prototype miniaturisé de détection des nitroaromatiques a été présenté. Les caractéristiques de ce prototype ont été étudiées et adaptées à la fluorescence de nos matériaux sensibles. Ainsi l'intensité d'émission de nos matériaux est mesurée par le photomultiplicateur avec un bon rapport signal sur bruit. En présence de nitroaromatiques, l'intensité de fluorescence mesurée chute brutalement et de façon reproductible. Ce dispositif permet d'améliorer la sensibilité de nos matériaux grâce à la conception d'une cellule de mesure de faible volume. Enfin, le capteur ne présente pas de réponse aux interférents ni à l'humidité quelle que soit la concentration. Cependant, sous exposition à des vapeurs de nitroaromatiques, les interférents peuvent limiter l'inhibition de fluorescence. Il sera donc nécessaire par la suite de poursuivre ces essais pour valider le prototype en conditions opérationnelles (fin 2007), pour étudier plus précisément l'influence de l'humidité, et la reproductibilité des mesures. Des études de détection de vapeurs d'explosifs (TNT) ont déjà été effectuées et seront poursuivies. L'exposition à 20 ppb^v de DNT à 20 L/h pendant dix minutes donne lieu à une inhibition de fluorescence de l'ordre de 10 % pour le polymère acétal (**45**). Les polymères alternés à chiralité intrinsèque développés dans le cadre de cette thèse permettent, lorsqu'ils sont intégrés dans le prototype, de détecter des traces de DNT de l'ordre du ppb en moins de dix minutes d'exposition.

Tout au long de cette thèse, une approche *bottom-up* a été suivie. Il a fallu partir des propriétés moléculaires des fluorophores isolés pour aller jusqu'à l'intégration de la molécule dans un environnement applicatif au sein d'un prototype utilisable en conditions réelles. Les objectifs de ce travail étaient ambitieux et nous sommes parvenus après trois années au développement d'un prototype de détecteur de composés nitroaromatiques qui fonctionne de façon répétable en fournissant une excellente sensibilité tout en étant extrêmement sélectif. La priorité de cette thèse ayant été l'intégration d'un matériau fluorescent dans un prototype, nous n'avons pu nous attarder sur certains points qui mériteraient plus d'attention. Des études fondamentales sont nécessaires afin de préciser, par exemple, le mode d'interaction fluorophore – nitroaromatiques, le mécanisme d'inhibition de fluorescence (dynamique, statique), la distance de migration des excitons dans le matériau, la photodégradation et la stabilité des matériaux.

« Dans les sciences, le chemin est plus important que le but. Les sciences n'ont pas de fin. »

Erwin Chargaff